



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Efeito elastocalórico em nanotubos de carbono

Autor: Gabriel Schrader

Orientador: André Rodrigues Muniz

Porto Alegre, janeiro de 2018

Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Nanotubos de carbono	2
2.2 Efeito elastocalórico e aplicação em nanotubos de carbono	4
2.3 Simulações de dinâmica molecular	8
2.3.1 Potenciais interatômicos	9
3 Materiais e Métodos	11
3.1 Nanotubos utilizados	11
3.2 Metodologia Computacional	12
3.2.1 Teste de calibração	13
3.2.2 Teste de deformação brusca	13
3.2.3 Teste de deformação em rampa	14
4 Resultados	16
4.1 Resultados do teste de calibração	16
4.2 Resultados do teste de deformação brusca	17
4.3 Problema na deformação brusca e sua solução	19
4.4 Resultados do teste de deformação em rampa	20
4.4.1 Resultados do nanotubo zigzag (12,0)	21
4.4.2 Resultados do nanotubo armchair (14,14)	23
4.5 Comparação entre os nanotubos	24
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	28
6 Referências	29

Agradecimentos

À Universidade do Rio Grande do Sul, principalmente o Departamento de Engenharia Química e todos os professores do curso de Engenharia Química, por proporcionar uma graduação de alta qualidade e a difusão do ensino.

Ao meu professor e orientador André Rodrigues Muniz por toda disponibilidade, empenho, paciência e conhecimento transmitidos ao longo da realização do presente trabalho.

Aos colegas de trabalho pela compreensão do meu tempo dedicado ao desenvolvimento do presente trabalho.

Aos meus pais, Hildegart Arendt e Nelson Schrader, pelo apoio incondicional ao longo desta jornada e por todo o incentivo dado ao longo dos anos.

Resumo

Neste trabalho foi analisado o efeito elastocalórico em nanotubos de carbono de simples camada, sendo analisadas as variações de temperatura nestes em função de uma tensão aplicada e consequente expansão uniaxial, para posterior retorno ao estado inicial. O efeito elastocalórico observado em diversos materiais pode ser aplicado em dispositivos de troca de calor mais eficientes. Para realizar os testes foram feitas simulações em dinâmica molecular através do simulador LAMMPS utilizando o potencial interatômico AIREBO e a metodologia para realizar as simulações foi desenvolvida ao longo do trabalho. Os resultados obtidos foram comparados com dados da literatura realizados com metodologia diferente. Também foi avaliada a influência de alguns parâmetros presentes no processo do efeito elastocalórico: quiralidade, diâmetro e comprimento do nanotubo de carbono, temperatura ambiente e tensão aplicada. Verificou-se que a metodologia criada é adequada devido a testes realizados e possui consistência termodinâmica, porém seus resultados divergem dos dados presentes na literatura, o que será motivo de estudos futuros. Os resultados mostram que os nanotubos de carbono são materiais promissores no desenvolvimento de dispositivos de refrigeração mais eficientes, uma vez que foram obtidos valores de ΔT de 30 K para deformação de 10% para o nanotubo *zigzag* (12,0) e ΔT de 20 K para deformação de 12% para o nanotubo *armchair* (8,8).

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação da formação da estrutura do nanotubo de carbono através da folha de grafeno (GEIM; NOVOSELOV, 2007).....	2
Figura 2.2: Estruturas de nanotubo de carbono de parede única (a) e nanotubo de carbono de múltiplas paredes (b) (GEORGAKILAS et al., 2015).....	3
Figura 2.3: Ilustração esquemática das estruturas dos SWNTs armchair (a), zigzag (b) e quiral (c) (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002).	3
Figura 2.4: Esquema de formação dos tipos de SWNTs contendo a folha de grafeno antes do corte (a), o tipo <i>armchair</i> (b) e o tipo <i>zigzag</i> (c) (DRESSELHAUS, 1997; GEORGAKILAS et al., 2015).	4
Figura 2.5: Demonstração do efeito elastocalórico em um material sólido (ELASTOCALORIC EFFECT CALORICOL, 2018).	5
Figura 2.6: Demonstração do experimento realizado por LIENKOV <i>et al.</i> (2016) em simulação molecular para obter o ΔT do ECE.....	7
Figura 2.7: Gráfico apresentando o ΔT obtido do ECE conforme deformação pela compressão e expansão adiabática de nanotubos de carbono <i>zigzag</i> (12,0) e <i>armchair</i> (8,8) (LIENKOV et al., 2016).	7
Figura 3.1: Nanotubo de carbono de parede simples <i>Armchair</i> (8,8) de comprimento 100 Å.	11
Figura 3.2: Nanotubo de carbono de parede simples <i>Armchair</i> (8,8) de comprimento 200 Å.	11
Figura 3.3: Nanotubo de carbono de parede simples <i>Zigzag</i> (12,0) de comprimento 100 Å.	12
Figura 3.4: Nanotubo de carbono de parede simples <i>Zigzag</i> (12,0) de comprimento 200 Å.	12
Figura 3.5: Nanotubo de carbono de parede simples <i>Armchair</i> (14,14) de comprimento 100 Å.	12
Figura 3.6: Gráfico de exemplo de calibração executada em um nanotubo de carbono para estimar os valores correspondentes de cada tensão aplicada com a deformação. ...	13
Figura 3.7: Representação da expansão brusca do nanotubo de carbono, onde em a) o nanotubo está no passo 70000 sem sofrer expansão e poucos passos depois já está totalmente expandido.	14
Figura 3.8: Gráfico representando a simulação de deformação brusca de um nanotubo, onde em a) ocorre o relaxamento inicial, b) o relaxamento adiabático, c) a expansão adiabática brusca e d) a volta ao estado inicial adiabaticamente de forma brusca.	14
Figura 3.9: Representação da expansão em rampa do nanotubo, onde a) corresponde ao estado inicial do nanotubo, b) e c) correspondem a expansão gradual.	15
Figura 3.10: Gráfico representando a simulação de deformação em rampa de um nanotubo, onde a) representa o relaxamento inicial, b) o relaxamento adiabático, c) a primeira rampa de expansão adiabática, d) a volta ao estado inicial adiabaticamente, e) a segunda rampa de expansão adiabática e f) a segunda volta ao estado inicial adiabaticamente.	15

Figura 4.1: Gráfico mostrando o resultado do teste de calibração para os cinco nanotubos estudados.....	16
Figura 4.2: Gráfico contendo a mudança de comprimento juntamente com a mudança de temperatura para o nanotubo (8,8) com 100 Å de comprimento para deformação de 5% representada em a) e para deformação de 10% representada em b).	17
Figura 4.3: Gráfico contendo os valores de ΔT conforme a deformação aplicada para o nanotubo (8,8) com comprimento de 100 Å.	18
Figura 4.4: Gráfico contendo os valores de ΔT conforme a deformação aplicada para o nanotubo (8,8) com comprimento de 100 Å e de 200 Å.	19
Figura 4.5: Gráficos representando as 10 expansões bruscas e subsequentes voltas ao estado inicial do nanotubo (8,8) de comprimento 100 Å com 10% de deformação em cada expansão.	19
Figura 4.6: Gráficos representando as 10 expansões em rampa e subsequentes voltas ao estado inicial do nanotubo (8,8) de comprimento 100 Å com 10% de deformação em cada expansão.	20
Figura 4.7: Gráfico contendo a mudança de comprimento juntamente com a mudança de temperatura para o nanotubo (12,0) com 100 Å de comprimento para deformação de 5% representada em a) e para deformação de 10% representada em b).	21
Figura 4.8: Gráfico contendo os valores de ΔT para primeira expansão e volta ao estado inicial conforme a deformação aplicada em rampa para o nanotubo (12,0) com comprimento de 100 Å.	22
Figura 4.9: Gráfico contendo os valores de ΔT conforme a deformação aplicada para o nanotubo (12,0) com comprimento de 100 Å e de 200 Å.	23
Figura 4.10: Gráfico contendo a mudança de comprimento juntamente com a mudança de temperatura para o nanotubo (14,14) com 100 Å de comprimento para deformação de 10%.	23
Figura 4.11: Gráfico contendo os valores de ΔT para primeira expansão e volta ao estado inicial conforme a deformação aplicada em rampa para o nanotubo (14,14) com comprimento de 100 Å.	24
Figura 4.12: Gráfico contendo os valores de ΔT para primeira expansão e volta ao estado inicial conforme a deformação aplicada para os nanotubos (8,8), (12,0) e (14,14) com comprimento de 100 Å.	25
Figura 4.13: Gráfico onde é representado em a) os valores de ΔT em função da temperatura ambiente na expansão em rampa conforme deformação aplicada para os nanotubos (8,8), (12,0) e (14,14) com comprimento de 100 Å e em b) o valor da razão ΔT pela temperatura ambiente para os nanotubos (8,8) e (14,14).	27

Lista de Tabelas

Tabela 3.1: Especificação de cada nanotubo estudado contendo seu diâmetro, comprimento e a figura a qual está sua respectiva representação.	11
Tabela 4.1: Dados de cada simulação realizada com deformação brusca à 300 K de temperatura ambiente em 270 ps para os nanotubos <i>armchair</i> (8,8).	17
Tabela 4.2: Dados de cada simulação realizada com deformação em rampa à 300 K de temperatura ambiente em 470 ps para os nanotubos <i>zigzag</i> (12,0) e <i>armchair</i> (14,14) ..	21
Tabela 4.3: Dados de cada simulação realizada com deformação em rampa de $\approx 10\%$ em 470 ps para os nanotubos <i>zigzag</i> (12,0), <i>armchair</i> (8,8) e <i>armchair</i> (14,14) com 100 Å de comprimento.	26

Lista de Símbolos

\AA	Angstrom
α_σ	Coeficiente de expansão térmica [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]
σ	Tensão aplicada [Pa]
ρ	Massa específica [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
l	Comprimento
b_{ij}	Termo representando a ordem de ligação
C	Calor específico [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
$^{\circ}\text{C}$	Grau célsius
E	Energia [J]
E_{ij}^{LJ}	Energias das interações de van der Walls
E_{ij}^{REBO}	Energias das interações covalentes
$E_{kijl}^{TORSION}$	Potencial de torção
F_{ij}	Força da partícula i na partícula j
fs	Femtosegundos
H	Entalpia [J]
K	Kelvin
m	Metro
m_i	Massa da partícula i [kg]
nm	Nanômetro
P	Pressão [Pa]
ps	picosegundos
\vec{r}_i	Vetor posição da partícula i
r_{ij}	Distância entre a partícula i e a partícula j [m]
t	Tempo
T	Temperatura
U	Energia potencial interatômica [J]

\bar{v}_i	Vetor velocidade da partícula i [m.s ⁻¹]
V_{ij}^A	Termo de atração entre átomos
V_{ij}^R	Termo de repulsão entre átomos
GPa	Gigapascal
TPa	Terapascal
W	Watt
Y	Módulo de Young [Pa]

Lista de Abreviaturas e Siglas

AIREBO – *Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order Potential*

CNT – *Carbon nanotube*

CNTs – *Carbon nanotubes*

ECE – *Elastocaloric Effect*

LAMMPS – *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*

MCE - *Magnetocaloric Effect*

MD – *Molecular Dynamics*

MWNTs – *Multi-Walled Nanotubes*

NPH – Número de átomos, pressão e entalpia

NPT – Número de átomos, pressão e temperatura

NVE – Número de átomos, volume e energia

NVT – Número de átomos, volume e temperatura

REBO – *Reactive empirical bond order*

SWNTs – *Single-Walled Nanotubes*

1 Introdução

Estudos voltados a nanotubos de carbono, materiais com dimensões nanométricas ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) formados puramente de carbono, cresceu muito na última década, principalmente devido às excepcionais propriedades que os mesmos possuem, levando a um leque muito grande de aplicações, sendo relacionadas tanto a propriedades mecânicas como elétricas e térmicas (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002). Ao mesmo passo, o estudo em torno de diferentes dispositivos para troca de calor também aumenta, visando melhorar tanto a eficiência e o gasto energético desses dispositivos quanto a tornar o processo mais limpo (deixar de utilizar etanol ou amônia em trocadores de calor). O efeito elastocalórico mostrou-se um método interessante para obter uma variação de temperatura apenas pela aplicação de tensão em um material sólido, ou seja, realizando estudos em materiais com potencial para o efeito elastocalórico será possível confeccionar diferentes sistemas de refrigeração/aquecimento nos próximos anos.

As simulações de dinâmica molecular são uma ótima ferramenta para estudo de propriedades de materiais, visto que, através de soluções de equações matemáticas e a inserção de parâmetros adequados, é possível desenvolver diversos tipos de testes análogos a processos reais, utilizando apenas recursos computacionais, sendo mais rápidos e baratos se comparados a estudos experimentais.

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito elastocalórico em nanotubos de carbono através de simulações de dinâmica molecular, onde será desenvolvida uma metodologia a fim de obter os devidos resultados do efeito elastocalórico e comparar com dados já presentes na literatura. Também serão avaliados alguns parâmetros que podem influenciar nas respostas obtidas para a variação de temperatura observada pela aplicação de deformação mecânica no material.

Primeiramente será apresentada uma revisão bibliográfica sobre nanotubos de carbono, efeito elastocalórico e simulações de dinâmica molecular. A seguir é descrita a metodologia criada para o presente trabalho. Então, são apresentados todos os resultados e suas respectivas discussões para, por fim, mostrar as conclusões obtidas e trabalhos futuros a serem desenvolvidos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Nanotubos de carbono

Nanotubos de carbono (*carbon nanotubes*, CNT) são nanoestruturas cilíndricas que representam um alótropo do carbono constituído de folhas de grafeno enroladas formando um tubo cilíndrico oco com um comprimento muito maior que seu diâmetro, geralmente acima de 10000 vezes (GEORGAKILAS et al., 2015). Seu estudo se tornou amplo nos últimos anos devido às excelentes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas que possibilitam uma aplicação para melhoria de inúmeras estruturas de materiais.

A estrutura presente nos CNTs é formada por um arranjo hexagonal de átomos de carbono hibridizados em sp^2 , como mostrado na Figura 2.1 (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Eles podem ser formados, como mostrado na Figura 2.2 (GEORGAKILAS et al., 2015), por uma única folha, caracterizando os nanotubos de parede simples (SWNTs), ou por várias folhas, que são os nanotubos de múltiplas paredes (MWNTs). Os SWNTs possuem um diâmetro entre 0,4 até 3,0 nm e os MWNTs entre 1,4 até 100,0 nm (DING et al., 2001; TANG et al., 2001).

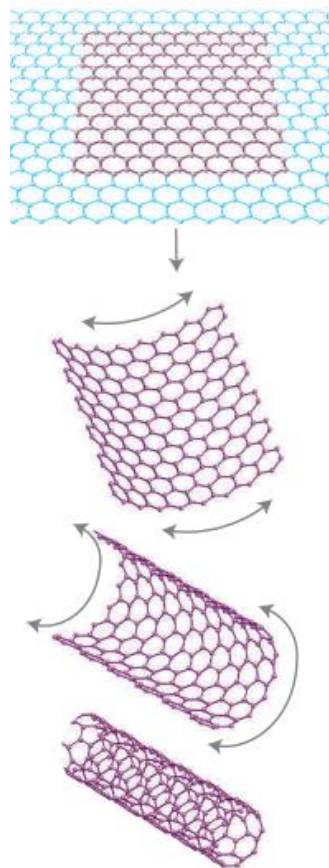


Figura 2.1: Representação da formação da estrutura do nanotubo de carbono através da folha de grafeno (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

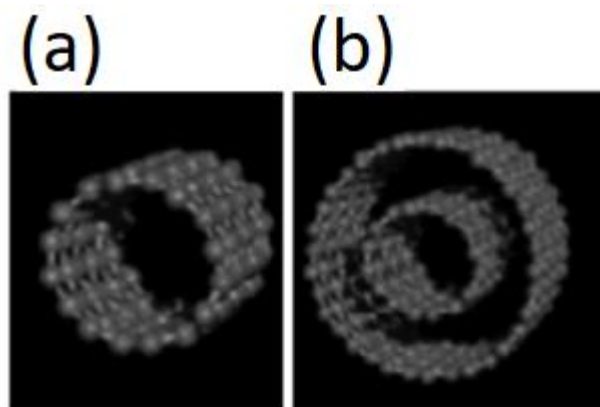


Figura 2.2: Estruturas de nanotubo de carbono de parede única (a) e nanotubo de carbono de múltiplas paredes (b) (GEORGAKILAS et al., 2015).

Além do diâmetro e comprimento, a quiralidade influencia nas propriedades do nanotubo de carbono, no caso dos SWNTs conforme o corte e a orientação que é enrolado o nanotubo pode ser semicondutor ou condutor. Os tipos mais comuns de SWNTs são apresentados na Figura 2.3 e sua denominação é caracterizada de acordo com a junção de um par de índices (n , m): *armchair* ($n=m$); *zigzag* ($n=0$ ou $m=0$); quiral ($n \neq m$) (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002). A Figura 2.4 representa o esquema de corte para os tipos *armchair* e *zigzag* (DRESSELHAUS, 1997; GEORGAKILAS et al., 2015).

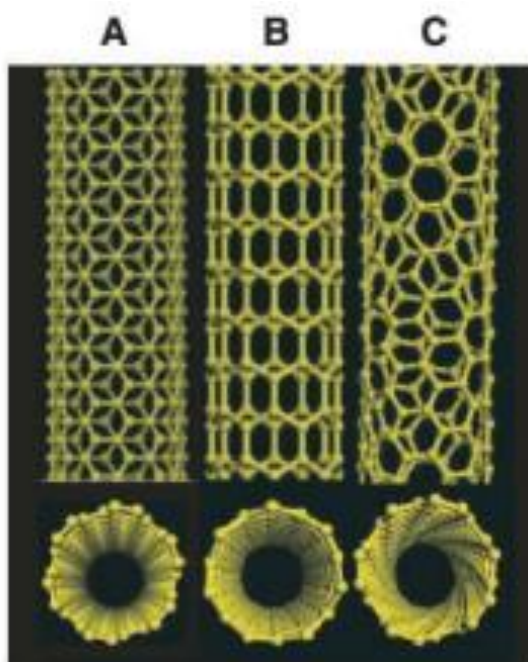


Figura 2.3: Ilustração esquemática das estruturas dos SWNTs: (a) *armchair*, (b) *zigzag* e (c) quiral (BAUGHMAN; ZAKHIDOV; DE HEER, 2002).

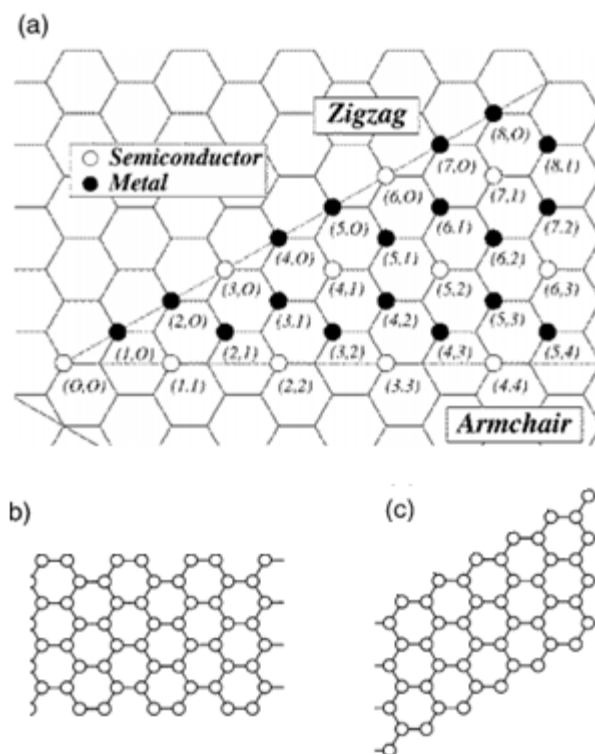


Figura 2.4: Esquema de formação dos tipos de SWNTs contendo a folha de grafeno antes do corte (a), o tipo *armchair* (b) e o tipo *zigzag* (c) (DRESSELHAUS, 1997; GEORGAKILAS et al., 2015).

Segundo Georgakilas *et al.* (2015), devido à elevada força das ligações covalentes C=C entre os átomos de carbonos sp^2 adjacentes, CNTs (juntamente com grafeno) estão entre os materiais mais resistentes conhecidos associado a uma alta flexibilidade, tendo valor de Módulo de Young para SWNTs de 1,25 TPa.

Para propriedades térmicas, o valor de condutividade térmica em temperatura ambiente ao longo do eixo nos SWNTs encontrado foi $3500 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$. Para fins de comparação, pode-se utilizar o metal cobre que é conhecido pela sua boa condutividade térmica e possui condutividade térmica de $385 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ em temperatura ambiente (POP et al., 2006). Já para a condutividade térmica em temperatura ambiente no sentido radial o valor encontrado foi cerca de $1,52 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$, aproximadamente tão termicamente condutor quanto o solo (SINHA et al., 2005). A estabilidade térmica dos CNTs no vácuo e no ar é estimada, respectivamente, em 2800°C e 750°C (THOSTENSON; LI; CHOU, 2005).

As propriedades mecânicas e elétricas impressionantes dos CNTs mostram que eles têm vários potenciais tecnológicos de aplicações e, trazendo para a escala macroscópica, podem-se melhorar materiais compósitos à base de polímeros ou superestruturas de carbono como filmes finos, papéis, membranas e fibras.

2.2 Efeito elastocalórico e aplicação em nanotubos de carbono

Segundo TUŠEK *et al.* (2015) os estudos envolvendo refrigeração magnética (efeito magnetocalórico – MCE) ganharam um grande impulso na última década pois mostraram um potencial significativo como alternativa à tecnologia de compressão de vapor. O MCE consiste em mudanças reversíveis de temperatura de um material exposto a um campo magnético oscilante, o que resulta num processo ambientalmente inofensivo e que

possui uma eficiência significativa na conversão de sistema de refrigeração e energia. Foram reportadas pesquisas obtendo variações de até 30 K de temperatura em dispositivos de refrigeração magnética, o que representa um valor significativo tecnicamente, porém o custo elevado e a baixa disponibilidade de materiais magnetocalóricos tornam sua comercialização difícil (KITANOVSKI et al., 2015). Como alternativa, surgiram estudos que buscam avaliar efeitos similares em diversos materiais, como pela aplicação de campos elétricos (efeito eletrocalórico), por pressão hidrostática (efeito barocalórico) e por deformação mecânica (efeito elastocalórico). O efeito elastocalórico (ECE) chamou a atenção devido ao grande calor latente disponível e grandes mudanças de temperatura adiabática em alguns materiais, possuindo uma ordem de grandeza maior que o MCE (XU et al., 2015) e em resultados que mostram um poder de refrigeração por massa 20 vezes maior que o gadolínio - um dos principais materiais magnetocalóricos utilizados – operando numa temperatura de 30 K (TUŠEK et al., 2015).

Efeito elastocalórico (ECE) compreende a liberação ou absorção de calor (sensível ou latente) de um material quando o mesmo sofre uma compressão ou expansão através de uma tensão aplicada, que pode gerar transformações estruturais reversíveis. Como resultado, devido à diferença de entropia entre os dois estados (inicial e após aplicação de tensão), ocorre o aquecimento/resfriamento conforme demonstrado na Figura 2.5.

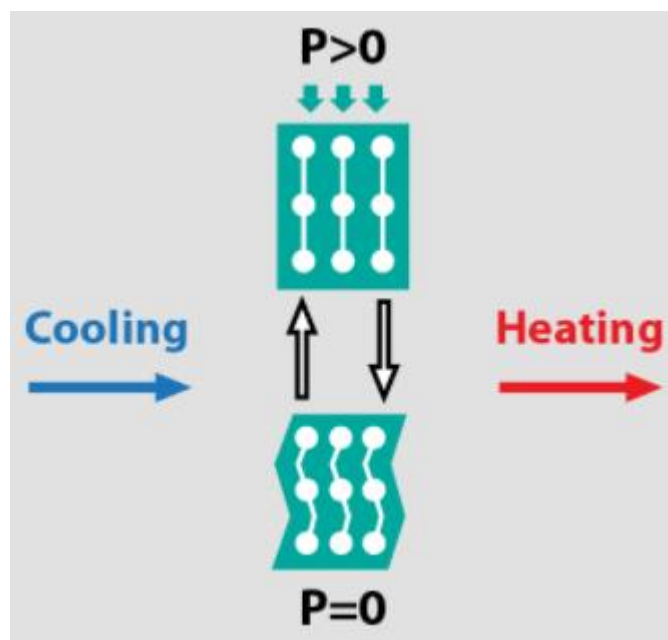


Figura 2.5: Demonstração do efeito elastocalórico em um material sólido (ELASTOCALORIC EFFECT | CALORICOOOL, 2017).

Os primeiros estudos do ECE que ganharam visibilidade foram realizados com materiais sólidos ferríticos. Eles possuem boa entropia isotérmica (ΔS_T) além de uma grande mudança de temperatura adiabática, boa condutividade térmica, bom desempenho em fadiga mecânica e baixo custo, porém as mudanças térmicas geralmente ocorrem apenas nas proximidades da transição de fase, gerando uma desvantagem de sua aplicação em sistemas de resfriamento (LU; ZHANG, 2009).

Para contornar a desvantagem citada acima, seria necessário materiais com boa resposta calórica em ampla faixa de temperatura, porém materiais desse tipo não apresentam respostas calóricas significativas, logo, a alternativa encontrada foi de utilizar

materiais com respostas calóricas intrinsecamente moderadas, mas com ótimas propriedades mecânicas, possibilitando a aplicação em diversas escalas de força (LISENKOV et al., 2016). CNTs apresentam-se como uma ótima escolha, uma vez que possuem propriedades mecânicas excepcionais além de não possuir transição de fase, o que reduz a perda por histerese e irreversibilidade associada conforme sofre o ciclo de expansão (e/ou compressão) e relaxamento (WONG et al., 1997).

Segundo LISENKOV *et al.* (2016), o efeito elastocalórico pode ser estimado utilizando a expressão termodinâmica derivada com ajuda das relações de Maxwell

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_0^\sigma \frac{T \alpha_\sigma}{c_\sigma} d\sigma \quad (2.1)$$

onde C, T e ρ representam respectivamente o calor específico, temperatura e massa específica. σ é a tensão aplicada, α_σ é o coeficiente de expansão térmica em uma dada tensão, sendo

$$\alpha_\sigma = \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_\sigma \quad (2.2)$$

onde l é o comprimento do nanotubo. No regime elástico:

$$l_\sigma = l_0 \left(1 + \frac{\sigma}{Y} \right) \quad (2.3)$$

l_0 representa o comprimento inicial e Y o módulo de Young. Substituindo a equação 2.3 na equação 2.2 e posteriormente na equação 2.1 obtém-se:

$$\Delta T = -\frac{1}{\rho} \int_0^\sigma \frac{T}{c_\sigma} \left(\alpha_0 - \frac{\sigma}{2Y^2 \left(1 + \frac{\sigma}{Y} \right)} \frac{\partial Y}{\partial T} \right) d\sigma \quad (2.4)$$

α_0 é o coeficiente de expansão térmica na ausência de tensão aplicada. Para pequenos ΔT a equação 2.4 pode ser integrada para aproximadamente

$$\Delta T \approx -\frac{T}{\rho c_\sigma} \left(\alpha_0 \sigma - \frac{\sigma^2}{2Y^2} \frac{\partial Y}{\partial T} \right) \quad (2.5)$$

No estudo de LISENKOV *et al.* (2016) o cálculo com a equação 2.5 para o ECE em temperatura ambiente resultou em um ΔT de 12,7 K para uma compressão de 2,5 GPa e o valor obtido pode ser comparado ao de ferríticos com transição de fase de primeira ordem. Como CNTs podem suportar uma quantidade muito maior de tensão aplicada, outros estudos foram realizados utilizando dinâmica molecular, onde as interações interatômicas dos átomos de carbono foram estimadas utilizando o modelo REBO. Os CNTs focados foram *zigzag* (12,0) e *armchair* (8,8) onde os mesmos eram relaxados inicialmente, para depois sofrerem uma compressão adiabática através de uma aplicação periódica de força em uma das pontas do nanotubo enquanto a outra ponta era mantida fixa. Após a compressão adiabática o mesmo era relaxado para voltar ao estado inicial e, em seguida, sofrer uma expansão adiabática e por fim ser relaxado para voltar ao estado inicial novamente. A Figura 2.6 ilustra o procedimento descrito acima.

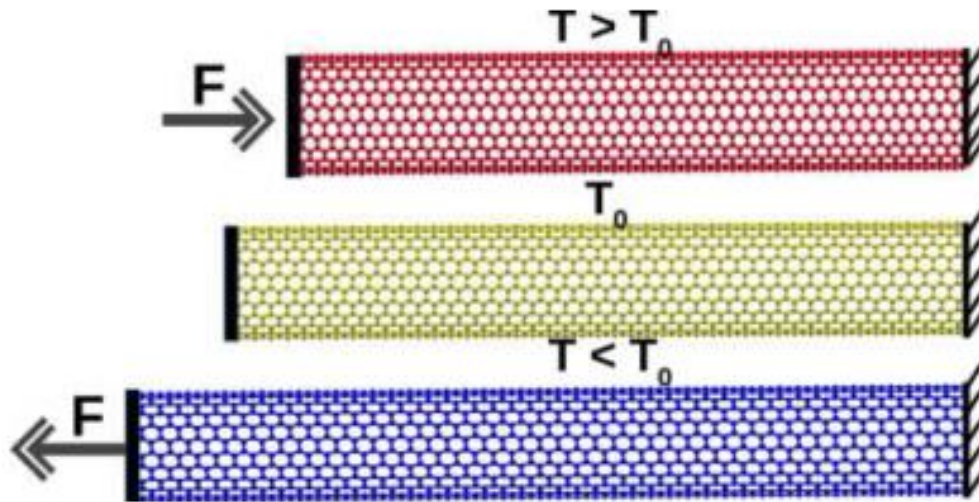


Figura 2.6: Demonstração do experimento realizado por LISENKOV *et al.* (2016) em simulação molecular para obter o ΔT do ECE.

Como demonstrado na Figura 2.7, LISENKOV *et al.* (2016) obteve valores de 30 K no ECE de nanotubos de carbono em uma temperatura ambiente de 300 K, mostrando que os CNTs possuem um grande potencial para aplicações do ECE que podem gerar inovações em sistema de resfriamentos de nanoescala.

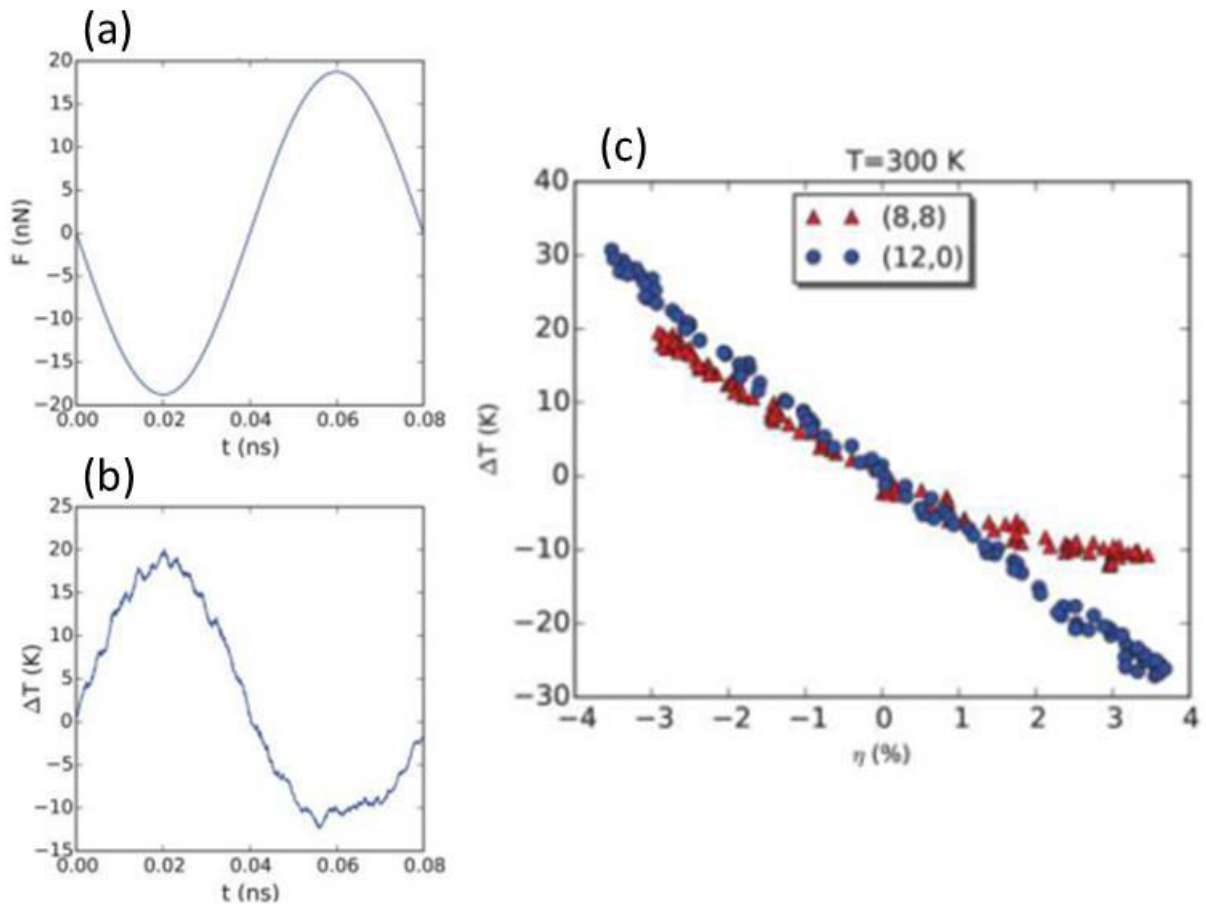


Figura 2.7: Gráficos apresentando em (a) a força aplicada em função do tempo nos NTCs, em (b) o ΔT obtido em função do tempo com a aplicação de força nos NTCs e em (c) o ΔT obtido do ECE conforme deformação pela compressão e expansão adiabática de nanotubos de carbono *zigzag* (12,0) e *armchair* (8,8) (LISENKOV *et al.*, 2016).

2.3 Simulações de dinâmica molecular

A simulação molecular consiste em obter soluções de modelos matemáticos de um sistema em escala molecular contendo um conjunto de parâmetros a fim de realizar predições de um processo real e entender o mesmo sob várias condições. Sua aplicação se estende em diversos ramos da pesquisa, pois permite obter informações que são difíceis de mensurar em um laboratório convencional, além de prever comportamentos, otimizar parâmetros e estimar propriedades com economia de tempo, espaço físico e recursos.

A técnica de dinâmica molecular (MD) é um método de simulação para átomos e moléculas de fase sólida ou fluida que interagem entre si constituindo um sistema de diversos corpos (RAPAPORT, 2004). Ao simular tal sistema é possível observar o equilíbrio obtido em cada condição além de microestados, com diferentes probabilidades de ocorrência, durante o caminho para alcançar o equilíbrio. É uma técnica útil para estudar propriedades mecânicas e térmicas de uma molécula, onde é possível variar a tensão aplicada, a temperatura ambiente, a troca de calor externo e verificar as melhores condições de trabalho e o comportamento da molécula ao longo do experimento.

A dinâmica do sistema baseia-se na integração da segunda lei de Newton (mecânica clássica) para diversas partículas e considerando também a interação interatômica das mesmas conforme as equações:

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \sum_{j=1, j \neq i}^N F_{ij} \quad (2.6)$$

$$F_{ij} = -\frac{\partial U(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \quad (2.7)$$

$$\bar{v}_i = \frac{d\bar{r}_i}{dt} \quad (2.8)$$

$$\bar{v}_i(t) = [v_x(t) \quad v_y(t) \quad v_z(t)] \quad (2.9)$$

$$\bar{r}_i(t) = [x(t) \quad y(t) \quad z(t)] \quad (2.10)$$

sendo m_i a massa de cada partícula i , \bar{r}_i o vetor posição das partículas conforme descrito na equação 2.10, t o tempo, F_{ij} a força da partícula i na partícula j , $U(r_{ij})$ a energia potencial interatômica, r_{ij} a distância entre a partícula i e a partícula j e \bar{v}_i o vetor velocidade de cada partícula.

Realizando a integração numérica das equações acima, são geradas sequências de microestados, cada um representando um tipo de configuração em que o sistema se encontra no dado instante, ou seja, é possível monitorar o processo todo em detalhes e obter as propriedades desejadas ao longo de toda trajetória. Para a resolução do sistema de equações são necessários algoritmos de integração numérica que podem ser encontrados livremente pela literatura (RAPAPORT, 2004).

No objetivo de calcular propriedades do sistema é necessário relacionar as variáveis obtidas na simulação – posição, velocidade, volume, número de partículas – com as variáveis de interesse, como por exemplo, $\frac{3}{2}kT = E_k = \frac{1}{2}mv^2$ ou $pV = NkT +$

$\frac{1}{3}(\sum_{i,j} r_{ij} \cdot F_{ij})$. Após o cálculo de todos os microestados pode-se calcular a média das propriedades ao longo do tempo da simulação conforme a equação

$$\bar{x}_{MD} = \frac{1}{N_t} \sum_i x(t_i) \quad (2.11)$$

sendo \bar{x}_{MD} a média da propriedade, N_t o número de medidas realizadas e $x(t_i)$ a propriedade no instante i . Isso só é possível devido a hipótese ergódica, que considera a média temporal de qualquer propriedade em um sistema macroscópico de interesse igual à média da mesma propriedade no conjunto dos microestados obtidos (*ensembles*) (RAPAPORT, 2004).

As simulações podem ser conduzidas em diferentes *ensembles* termodinâmicos, como o NVE (número de átomos, volume e energia constantes), NVT (número de átomos, volume e temperatura constantes), NPT (número de átomos, pressão e temperatura constantes), e NPH (número de átomos, pressão e entalpia constantes). Cada *ensemble* é utilizado conforme o problema que está sendo estudado e as informações que estão querendo ser extraídas. Em dinâmica molecular, a integração das equações do movimento leva naturalmente ao ensemble NVE, e quando se necessita manter a temperatura e a pressão constantes, é necessário adicionar ao sistema algoritmos de controle chamados de termostatos e barostatos. Um exemplo de termostato é o de Berendsen, onde se simula que o sistema é acoplado a um banho termostático externo que pode adicionar ou remover energia do sistema. Analogamente, existe o barostato de Berendsen, simulando uma pressão externa no sistema onde há uma taxa de variação de pressão proporcional à diferença da pressão do sistema e a pressão externa (FRENKEL et al., 2002; LEACH, 1996). O conjunto de restrições NPH foi desenvolvido por ANDERSEN (1980) que mantém a entalpia constante e, sendo a mesma $H = E + PV$ uma quantidade conservada, quando se tem a pressão fixa se tem a temperatura livre de qualquer controle. Essa pode ser usada para o estudo de sistemas adiabáticos com volume variável.

2.3.1 Potenciais interatômicos

A interação entre as partículas nas simulações MD (equação 2.7) leva em conta um potencial interatômico clássico ou campo de força, representando uma função $U(r)$ empírica que possui parâmetros ajustados conforme dados experimentais ou por cálculos mais precisos (maior custo computacional). Por isso, a seleção de um potencial adequado é essencial para obter respostas coerentes – é necessário se basear em testes de validação, verificação de dados do conjunto, comparação com resultados anteriores – juntamente com a escolha correta dos parâmetros. São consideradas duas classes de potenciais interatômicos geralmente utilizadas: potenciais de pares e potenciais de muitos corpos.

Em potenciais de pares, as interações são somente entre pares de átomos. A energia potencial entre dois átomos depende somente da distância entre eles, e independe assim da posição/orientação dos demais átomos. É uma aproximação simples, mas que pode ser utilizada em sistemas mais simples e apresenta um custo computacional menor que os potenciais de muitos corpos.

Como na maioria das moléculas e sólidos a interação química entre dois átomos é afetada pelos vizinhos, os potenciais de pares não são suficientes para obter as respostas procuradas. Nesses casos, o uso dos potenciais de muitos corpos é a opção viável, uma vez que, de acordo com o potencial utilizado, leva em conta diversos tipos de interação intermolecular e intramolecular: deformação linear, deformação angular, torção, estiramento da ligação, forças de van der Waals, forças eletrostáticas, entre muitas outras (RAPAPORT, 2004).

Nem todos os potenciais permitem a quebra e formação de ligações químicas, limitando sua utilização, porém os chamados potenciais reativos o fazem de forma empírica viabilizando essa possibilidade. Estes são baseados no conceito de ordem de ligação – as energias ficam em função da ordem de ligação, sendo determinada a partir da posição relativa entre os átomos.

O potencial AIREBO (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000) é muito utilizado para descrição de hidrocarbonetos, alótropos e nanoestruturas de carbono. Através do conceito de ordem de ligação, o efeito de muitos corpos é introduzido fazendo uma descrição de forma empírica da hibridização e presença de conjugação, além de ser um potencial reativo (permite quebra e formação de ligações).

A equação a seguir descreve como é feito o cálculo da energia do sistema:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i,j} \sum_{l \neq i,j,k} E_{ijkl}^{TORSION}] \quad (2.12)$$

$$E_{ij}^{REBO} = V_{ij}^R + b_{ij} V_{ij}^A \quad (2.13)$$

sendo E_{ij}^{REBO} as energias das interações covalentes (derivadas de potencial REBO), E_{ij}^{LJ} as interações de van der Waals (derivadas do potencial Lennard-Jones) e $E_{ijkl}^{TORSION}$ o potencial de torção, V_{ij}^R o termo de repulsão, b_{ij} função de ordem de ligação, V_{ij}^A termo de atração.

E_{ij}^{REBO} dá ao modelo suas capacidades reativas e descreve interações C-C, C-H e H-H de curta distância ($r_{ij} < 2 \text{ \AA}$). Essas interações tem grande dependência de coordenação através do parâmetro de ordem de ligação (BRENNER et al., 2002; STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000).

E_{ij}^{LJ} dá ao modelo interações de longo alcance ($2 \text{ \AA} < r_{ij} < \text{rompimento}$) usando uma forma semelhante ao potencial padrão de Lennard-Jones. O termo contém uma série de funções de comutação para que a repulsão de curta distância ($\frac{1}{r^{12}}$) não interfira com as energias obtidas no termo E_{ij}^{REBO} . Para cada interação existe um valor para o rompimento onde é calculado em cada caso fazendo a multiplicação por um fator de escala pelo valor definido no arquivo potencial de cada tipo de par (C-C, C-H e H-H) (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000).

$E_{ijkl}^{TORSION}$ corresponde a um potencial explícito que descreve vários ângulos diedros preferenciais nas configurações de hidrocarbonetos (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000).

3 Materiais e Métodos

Primeiramente foram escolhidos os nanotubos a serem usados no estudo para então definir a metodologia computacional e posteriormente tratar os dados obtidos (a compilação dos dados foi realizada no Microsoft Excel 2010®).

3.1 Nanotubos utilizados

No capítulo anterior foram apresentados alguns resultados de ECE para nanotubos de carbono *zigzag* (12,0) e *armchair* (8,8) realizados por LISENKOV *et al.* (2016). Então, para fins de comparação com dados da literatura, os mesmos CNTs foram utilizados. Também foi realizado o estudo com o CNT *armchair* (14,14) para avaliar a influência do diâmetro na resposta elastocalórica.

Conforme mostrado na Tabela 3.1 e nas respectivas figuras de cada nanotubo (Figura 3.1 até Figura 3.5), cinco estruturas foram estudadas com o propósito de comparar seus resultados e verificar a influência do tipo de nanotubo, diâmetro e comprimento (visto que condições de contorno periódicas são utilizadas) nos valores obtidos de ΔT para o ECE. As estruturas apresentadas nas figuras foram visualizadas pelo software Jmol.

Tabela 3.1: Especificação de cada nanotubo estudado contendo seu diâmetro, comprimento e a figura a qual está sua respectiva representação.

Tipo	Diâmetro (Å)	Comprimento (Å)	Figura
<i>Armchair</i> (8,8)	10,85	100	3.1
<i>Armchair</i> (8,8)	10,85	200	3.2
<i>Zigzag</i> (12,0)	9,39	100	3.3
<i>Zigzag</i> (12,0)	9,39	200	3.4
<i>Armchair</i> (14,14)	18,98	100	3.5

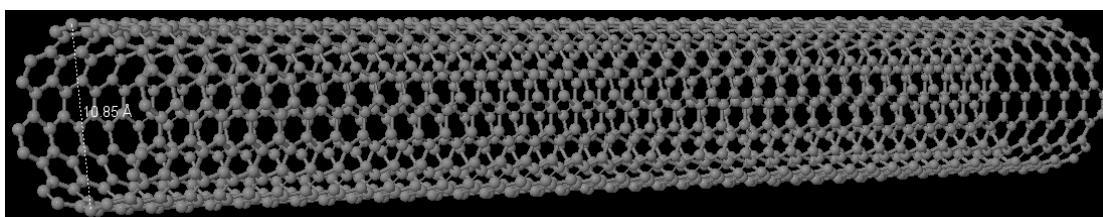


Figura 3.1: Nanotubo de carbono de parede simples *Armchair* (8,8) de comprimento 100 Å.

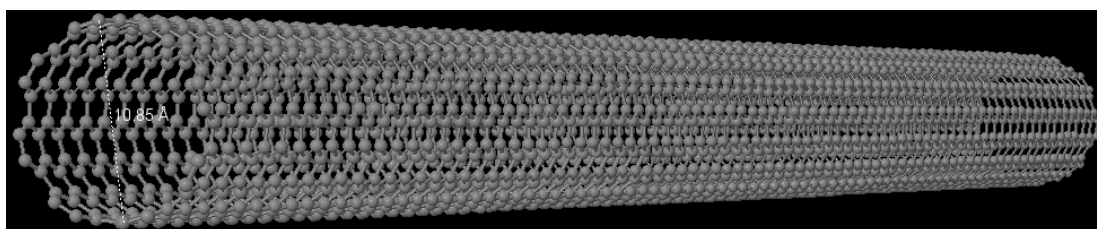


Figura 3.2: Nanotubo de carbono de parede simples *Armchair* (8,8) de comprimento 200 Å.

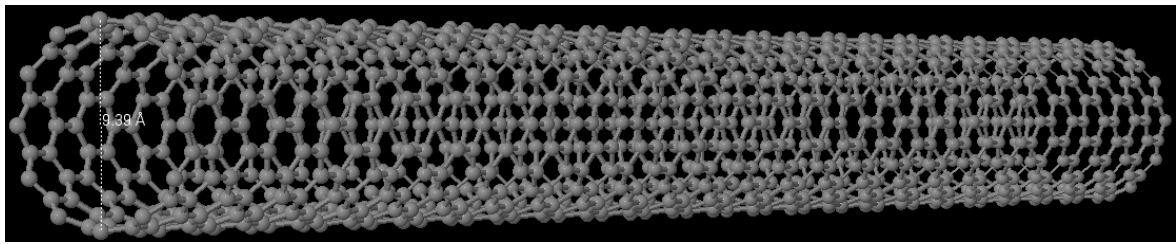


Figura 3.3: Nanotubo de carbono de parede simples *Zigzag* (12,0) de comprimento 100 Å.

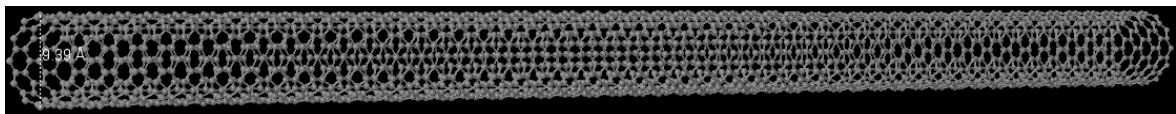


Figura 3.4: Nanotubo de carbono de parede simples *Zigzag* (12,0) de comprimento 200 Å.

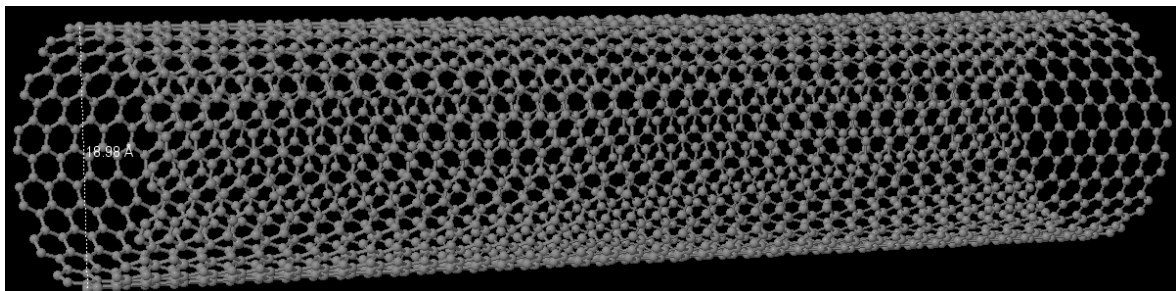


Figura 3.5: Nanotubo de carbono de parede simples *Armchair* (14,14) de comprimento 100 Å.

3.2 Metodologia Computacional

Todas as simulações foram realizadas utilizando o simulador LAMMPS - *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator* – que possui código aberto sendo possível modificar o código quando necessário (PLIMPTON, 1995). O potencial interatômico utilizado foi o AIREBO (*Adaptive Intermolecular Reactive Empirical Bond Order Potential*), pois este potencial é recomendado em casos de estudo de hidrocarbonetos, alótropos de carbono e nanotubos de carbono (STUART; TUTEIN; HARRISON, 2000) e o mesmo já se encontra implementado no LAMMPS.

A metodologia utilizada no presente trabalho visa obter a influência dos parâmetros apenas na expansão do nanotubo (diferentemente do que foi realizado por LIENKOV *et al.* (2016), não foi realizada compressão e as duas pontas do nanotubo estão soltas), logo, grande parte da metodologia foi criada ao longo das simulações realizadas. A metodologia apresentada por LIENKOV *et al.* (2016), que consiste na aplicação de forças normais ao nanotubo na direção axial à um dos lados, mantendo o outro fixo, insere diversos parâmetros adicionais na metodologia que devem ser criteriosamente avaliados antes de se obter resultados confiáveis, ou seja, que leve a resultados independentes de detalhes da implementação do método. Foi tentado no presente trabalho buscar uma

metodologia alternativa mais simples e consistente do ponto de vista termodinâmico, submetendo o sistema a tensões tal que este expanda e contraia de forma adiabática.

A seguir são apresentados os tipos de simulações realizadas em uma visão geral. No capítulo de resultados serão discutidas todas as simulações detalhadamente, uma vez que essas foram conduzidas para os diferentes tipos de nanotubos sob diferentes temperaturas e deformações.

3.2.1 Teste de calibração

A estimativa da deformação exercida nos nanotubos pela tensão aplicada foi obtida pela simulação de uma calibração com o nanotubo conforme exemplo da Figura 3.6. Primeiramente o nanotubo sofria um relaxamento contendo um termostato e um barostato de Berendsen com o propósito de manter o ambiente nas mesmas condições iniciais (20000 passos). Em seguida, o nanotubo era liberado e sofria uma deformação uniaxial sob uma taxa constante até romper (450000 passos).

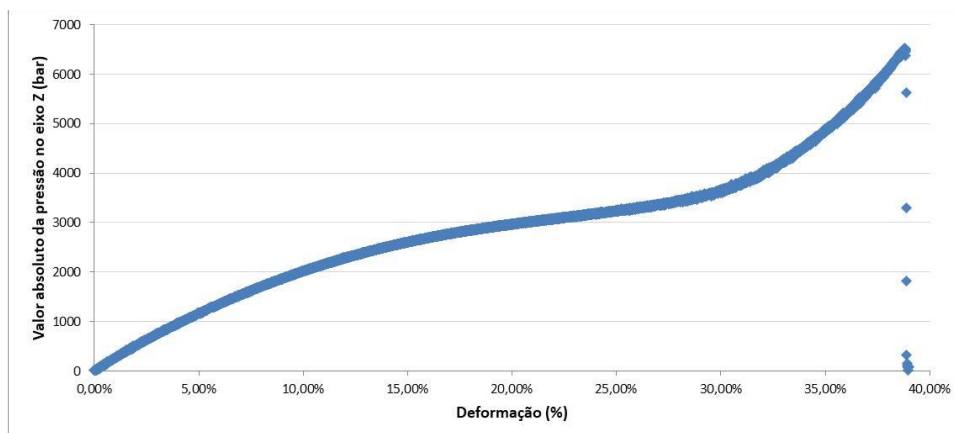


Figura 3.6: Gráfico de exemplo de calibração executada em um nanotubo de carbono para estimar os valores correspondentes de cada tensão aplicada com a deformação.

O cálculo da deformação foi realizado após a simulação pela equação a seguir

$$Deformação (\%) = \left| \frac{(l_{zz} - l_{zz_0})}{l_{zz_0}} \right| \cdot 100 \quad (3.1)$$

Onde l_{zz} é o comprimento do nanotubo no eixo z no dado instantâneo e l_{zz_0} é o comprimento do nanotubo no eixo z no instante inicial da deformação (correspondente aos 20000 passos).

Os dados obtidos na calibração foram usados com o propósito de aplicar os mesmos valores de deformação entre todos os nanotubos, uma vez, que a tensão aplicada em determinado nanotubo corresponde a uma deformação que não necessariamente será a mesma deformação em outro nanotubo com a mesma tensão aplicada.

3.2.2 Teste de deformação brusca

Primeiramente o CNT encontrava-se livre onde passava um período de relaxamento em NPT (pressão nula e temperatura inicial desejada, por 50000 passos de tempo) para depois sofrer um equilíbrio adiabático em NPH (20000 passos de tempo). Posteriormente

sofria expansão adiabática na direção do eixo Z de forma brusca, como representado na Figura 3.7, em NPH (100000 passos de tempo) para depois voltar bruscamente até o estado inicial adiabaticamente em NPH (100000 passos de tempo). O gráfico presente na Figura 3.8 demonstra o processo.

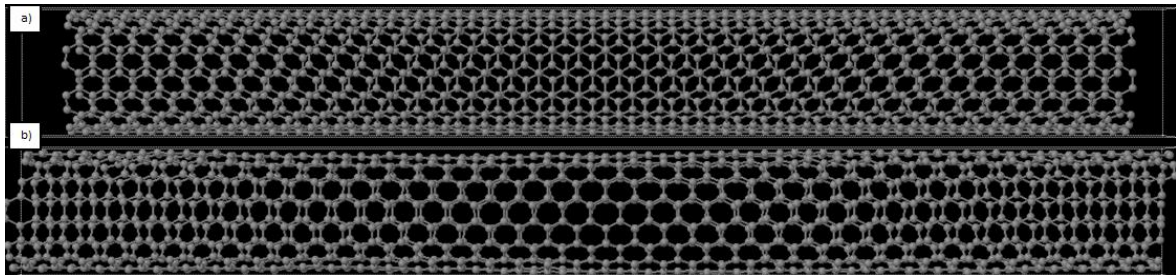


Figura 3.7: Representação da expansão brusca do nanotubo de carbono, onde em (a) o nanotubo está no passo 70000 sem sofrer expansão e poucos passos depois em (b) já está totalmente expandido.

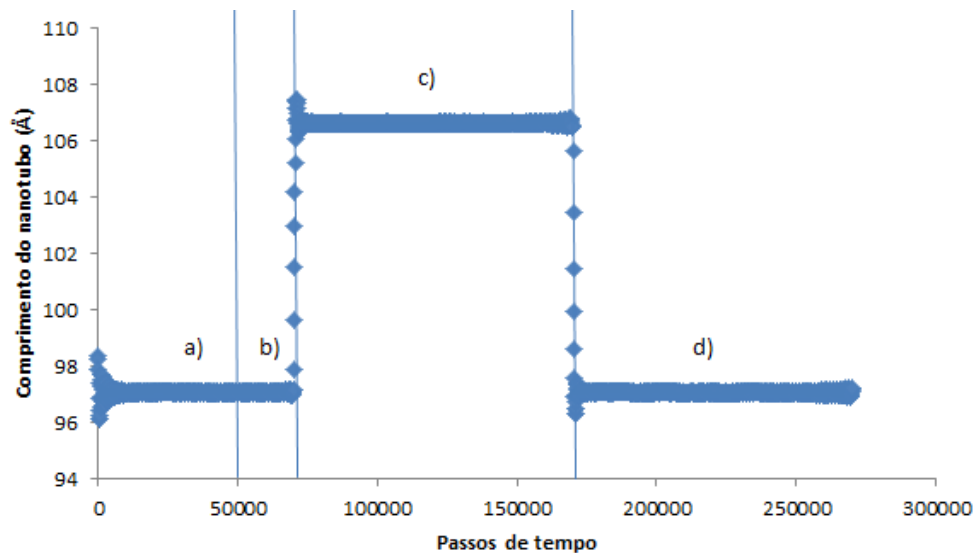


Figura 3.8: Gráfico representando a simulação de deformação brusca de um nanotubo, onde em (a) ocorre o relaxamento inicial, (b) o relaxamento adiabático, (c) a expansão adiabática brusca e (d) a volta ao estado inicial adiabaticamente de forma brusca.

3.2.3 Teste de deformação em rampa

Notou-se que para deformações bruscas o nanotubo não retornava ao estado inicial, ou seja, após a expansão quando voltava ao comprimento inicial, a temperatura do nanotubo estava mais elevada. Foi realizado um teste com várias deformações bruscas subsequentes para confirmar esse comportamento (mais detalhes serão apresentados no capítulo de resultados) e então foi criado um novo teste no qual o nanotubo sofria expansão e relaxamento de forma mais amena, visando obter um processo mais próximo do reversível.

Como no teste anterior, o CNT encontrava-se livre em ambas as pontas onde passava um período de relaxamento em NPT (pressão nula e temperatura inicial desejada, 50000 passos de tempo) para então sofrer um equilíbrio adiabático em NPH (pressão nula,

20000 passos de tempo), porém, diferentemente do teste de deformação brusca, posteriormente o nanotubo sofria expansão adiabática na direção do eixo Z de forma gradual em ambas as pontas – uma rampa de expansão, como mostrado na Figura 3.9 – em NPH (100000 passos de tempo) para depois relaxar e voltar até o estado inicial adiabaticamente em NPH (100000 passos de tempo). Novamente era realizada uma segunda expansão adiabática igual à primeira (100000 passos de tempo) para, por fim, relaxar adiabaticamente novamente ao estado inicial (100000 passos de tempo). O gráfico presente na Figura 3.10 demonstra o processo.

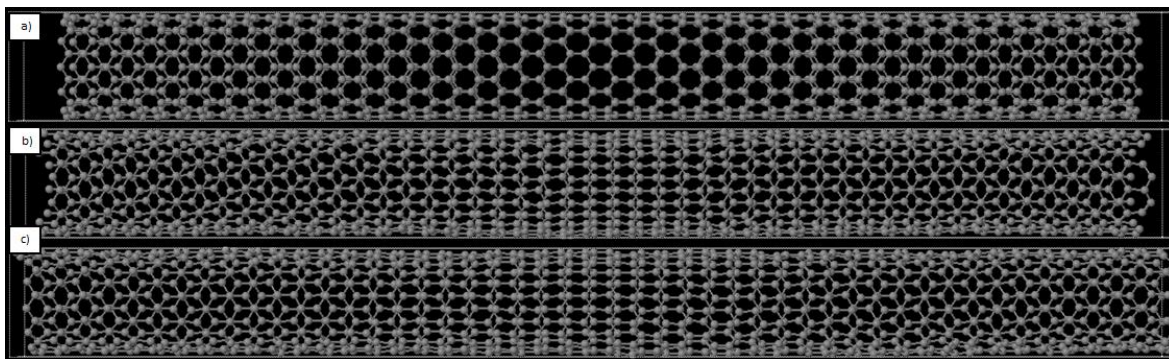


Figura 3.9: Representação da expansão em rampa do nanotubo, onde a) corresponde ao estado inicial do nanotubo, b) e c) correspondem a expansão gradual.

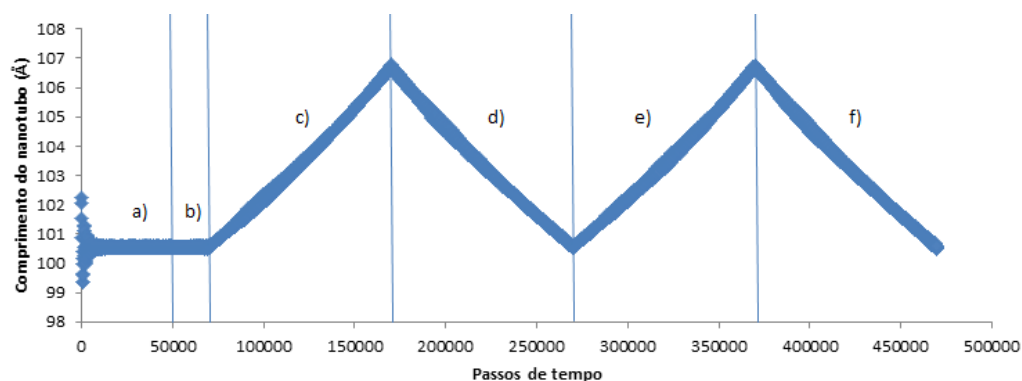


Figura 3.10: Gráfico representando a simulação de deformação em rampa de um nanotubo, onde (a) representa o relaxamento inicial, (b) o relaxamento adiabático, (c) a primeira rampa de expansão adiabática, (d) a volta ao estado inicial adiabaticamente, (e) a segunda rampa de expansão adiabática e (f) a segunda volta ao estado inicial adiabaticamente.

Foi necessário realizar o processo de expansão duas vezes durante o teste de deformação em rampa para verificar se o nanotubo estava retornando à temperatura inicial tanto na primeira volta quanto na segunda. Os detalhes dos resultados obtidos por cada metodologia serão apresentados no próximo capítulo.

4 Resultados

Conforme apresentado no capítulo de materiais e métodos, foram realizados 3 testes distintos, o de calibração para obter o valor de deformação correspondente a cada tensão aplicada e os dois de deformação para analisar a influência de alguns fatores (tipo, diâmetro e comprimento do nanotubo, temperatura ambiente e deformação aplicada) no ΔT do efeito elastocalórico. Os testes foram realizados diversas vezes para os variados tipos de nanotubo, a seguir estão os resultados obtidos.

4.1 Resultados do teste de calibração

Através da calibração foi possível estimar a tensão aproximada correspondente à deformação aplicada em cada nanotubo estudado. Como ao total foram escolhidos cinco nanotubos para estudo, conforme Tabela 3.1, também foram realizadas cinco calibrações que estão ilustradas na Figura 4.1.

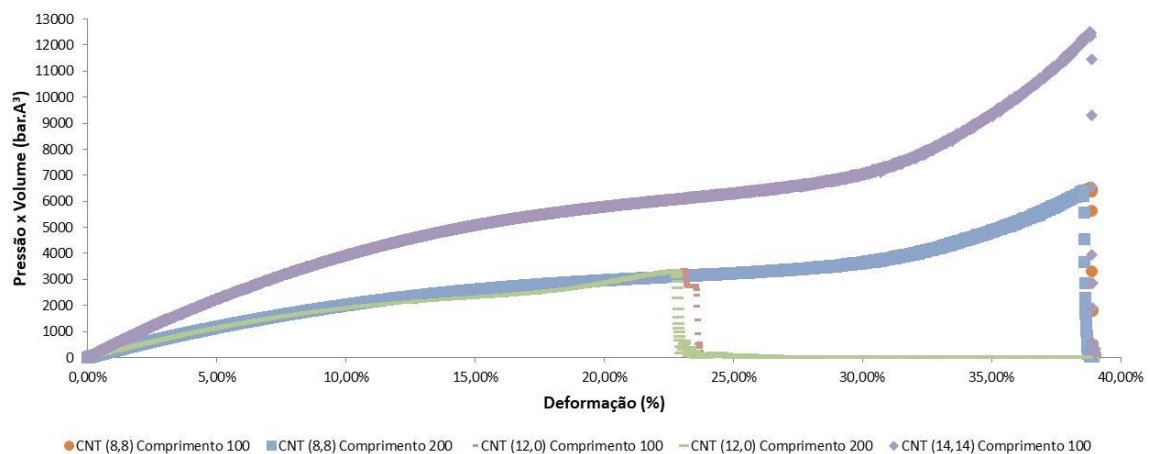


Figura 4.1: Gráfico mostrando o resultado do teste de calibração para os cinco nanotubos estudados.

Todas foram realizadas com a temperatura do ambiente em 300 K. Mesmo tratando-se apenas da calibração, é possível notar que em termos de deformação o comprimento do nanotubo não exerce influência, visto que as curvas dos nanotubos (8,8) estão praticamente iguais assim como as dos nanotubos (12,0).

O tipo de nanotubo implica em diferentes níveis de resistência mecânica, já que as curvas dos nanotubos (8,8) e (12,0) são parecidas inicialmente, porém as do (12,0) acabam rompendo próximas a 23% de deformação enquanto as do (8,8) rompem próximas de 39%. Estas deformações estão sobre previstas pelo potencial AIREBO, devido a uma deficiência na previsão da ruptura das ligações bastante conhecida na literatura, mas são irrelevantes no nosso trabalho visto que as deformações aplicadas são de até 13%.

É possível observar que acima de 11% de deformação, os nanotubos (8,8) e (14,14) saem do seu regime linear, sendo assim, sofrem deformações irreversíveis, o que não é desejado no presente trabalho visto que o nanotubo necessita voltar ao seu estado inicial de temperatura e também de comprimento, já para o nanotubo (12,0) o limite do regime linear acontece com menores deformações (aproximadamente acima de 10%). Abaixo de

4% de deformação os valores de ΔT não foram significativos, então, para fins de estudo, foi estipulada a faixa de limites de deformação entre 4% e 13%.

4.2 Resultados do teste de deformação brusca

As simulações de deformação brusca foram realizadas para o nanotubo *armchair* (8,8) de comprimento 100 Å e também para o de 200 Å em temperatura ambiente de 300 K e num total de 270000 passos de tempo que representam 270 ps. Na Tabela 4.1 estão todas as simulações realizadas juntamente com as condições utilizadas.

Tabela 4.1: Dados de cada simulação realizada com deformação brusca à 300 K de temperatura ambiente em 270 ps para os nanotubos *armchair* (8,8).

Número da simulação	Pressão no eixo Z (bar.Å ³)	Deformação aproximada (%)	Comprimento (Å)
1	-1000	4	100
2	-1200	5	100
3	-1200	5	200
4	-1350	6	100
5	-1550	7	100
6	-1700	8	100
7	-1850	9	100
8	-2000	10	100
9	-2000	10	200
10	-2250	11	100
11	-2350	12	100

Na Figura 4.2 estão representados os testes realizados para deformações de 5% e 10% para o nanotubo (8,8) com 100 Å de comprimento. Os primeiros 50000 passos foram retirados do gráfico, pois o nanotubo está relaxando e possui valores aleatórios não considerados nos cálculos.

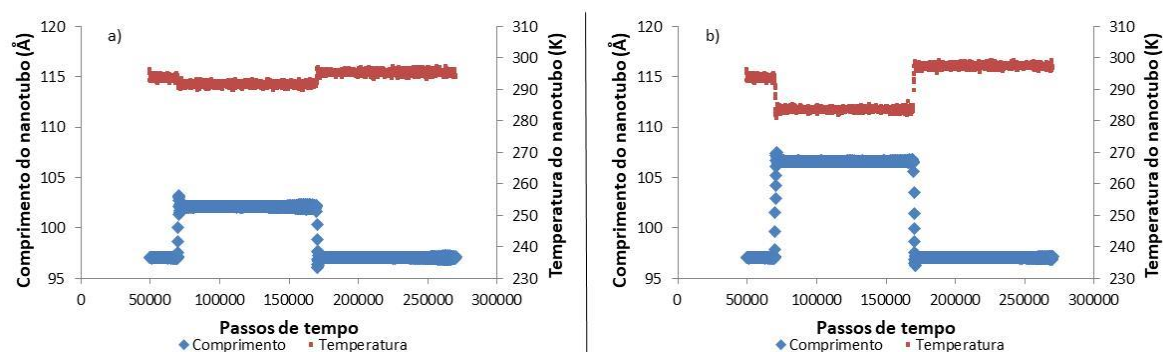


Figura 4.2: Gráfico contendo a mudança de comprimento juntamente com a mudança de temperatura para o nanotubo (8,8) com 100 Å de comprimento para deformação de 5% representada em (a) e para deformação de 10% representada em (b).

É possível observar pela Figura 4.2 que no momento em que ocorre a expansão brusca a temperatura do nanotubo diminui e ao retornar ao comprimento inicial, a temperatura retorna também, porém um pouco acima da temperatura inicial (melhor

visualizado na deformação de 10%). Conforme a deformação aplicada aumenta, o ΔT também aumenta.

O mesmo processo presente na Figura 4.2 foi replicado para todas as deformações, porém para facilitar a visualização os resultados obtidos, estão agrupados no gráfico da Figura 4.3 o ΔT da expansão e o da volta ao estado inicial em função da deformação aplicada. Na figura a seguir está presente apenas o nanotubo com 100 Å de comprimento.

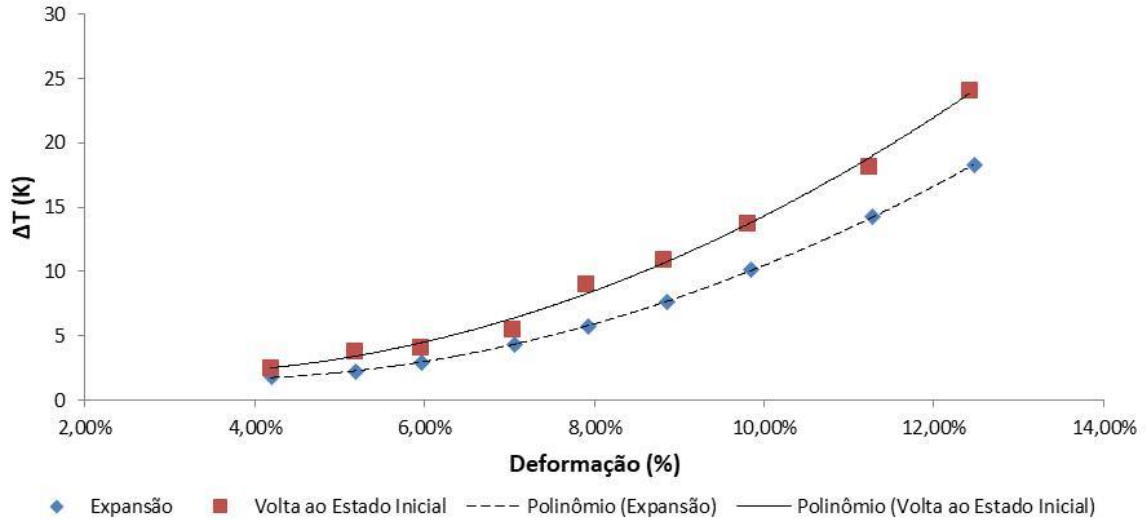


Figura 4.3: Gráfico contendo os valores de ΔT conforme a deformação aplicada para o nanotubo (8,8) com comprimento de 100 Å.

Para cálculo da deformação foi usada a Equação 3.1, porém o comprimento inicial foi a média dos valores entre 50000 e 70000 passos, assim como o comprimento foi a média entre 70000 e 170000 passos. Para a deformação na volta ao estado inicial usou-se como comprimento inicial a média do comprimento entre 170000 e 270000 passos.

Os valores obtidos de ΔT foram calculados pela equação a seguir

$$\Delta T (K) = | (T - T_0) | \quad (4.1)$$

Onde T representa a média das temperaturas do nanotubo na dada etapa (expansão ou volta ao estado inicial) e T_0 o momento anterior à etapa de T .

Observando a Figura 4.3 é possível notar que o ECE está presente e aumenta conforme a deformação aumenta. Nos valores de deformações mais baixas o ΔT segue uma tendência linear, porém em valores mais acentuados segue a tendência de um polinômio de segundo grau. Pode-se notar que a deformação mesmo sendo igual na expansão e na volta ao estado inicial, não corresponde ao mesmo valor de ΔT . Para contornar esse problema foi formulada uma simulação mais branda para buscar um processo mais próximo do caso reversível.

Com o objetivo de analisar a influência do comprimento do nanotubo foi plotado o gráfico da Figura 4.4.

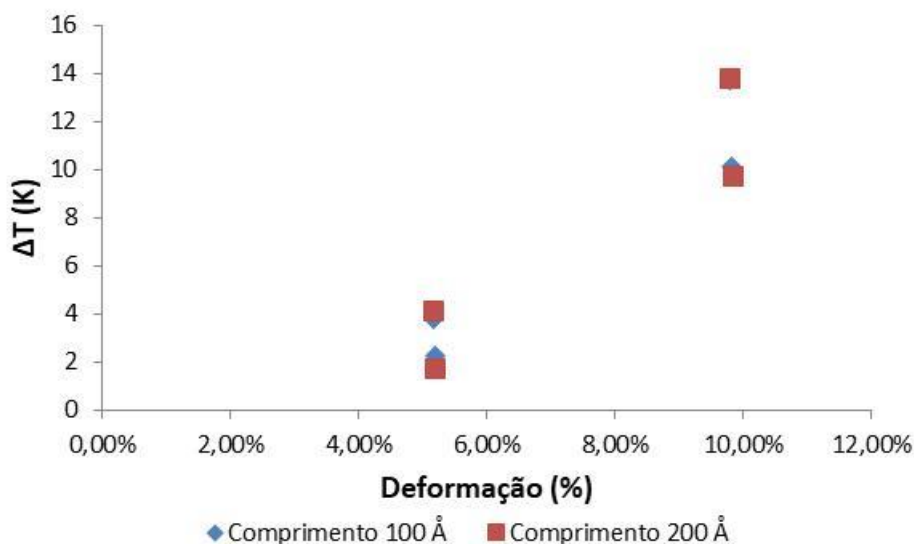


Figura 4.4: Gráfico contendo os valores de ΔT conforme a deformação aplicada para o nanotubo (8,8) com comprimento de 100 Å e de 200 Å.

Por motivos de custo computacional foi realizada a comparação apenas para valores de deformação $\approx 5\%$ e $\approx 10\%$. Como mostrado na Figura 4.4, não há influência do comprimento do nanotubo visto que os resultados estão muito parecidos para ambas as deformações, mas é possível observar novamente a diferença de valores no ΔT da expansão e da volta ao estado inicial, reforçando a necessidade de mudar o tipo de teste aplicado. Por questões de eficiência computacional, utilizou-se nos demais cálculos o sistema de 100 Å de comprimento.

4.3 Problema na deformação brusca e sua solução

Com o problema detectado na aplicação de tensões bruscas, foi realizado o mesmo teste, porém em vez de apenas uma expansão e volta ao estado inicial, foram realizadas 10 expansões com volta ao estado inicial (tensão nula), a fim de observar o comportamento das variações de temperatura, sob uma deformação de 10%. A Figura 4.5 a seguir representa o teste realizado.

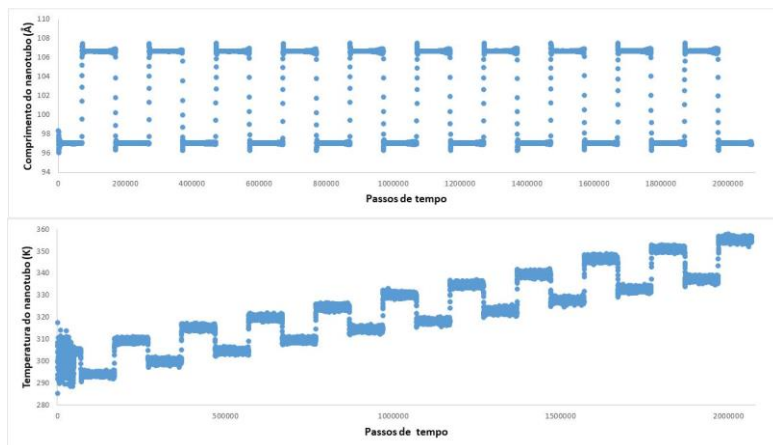


Figura 4.5: Gráficos representando as 10 expansões bruscas e subsequentes voltas ao estado inicial do nanotubo (8,8) de comprimento 100 Å com 10% de deformação em cada expansão.

Ao analisar a Figura 4.5 notou-se que o problema da temperatura apenas se agravava conforme mais repetições do processo eram realizadas, interferindo apenas na discrepância de ΔT no presente trabalho, mas que poderia ser um grande empecilho para estudos futuros onde uma repetição maior seria necessária.

Foi então criado um teste contemplando uma expansão e volta ao estado inicial por rampa, tentando aproximar as etapas a um processo reversível, ocorrendo de forma mais lenta e gradual. Foi realizado o mesmo teste da Figura 4.5, porém utilizando a deformação em rampa, e o resultado é mostrado na Figura 4.6

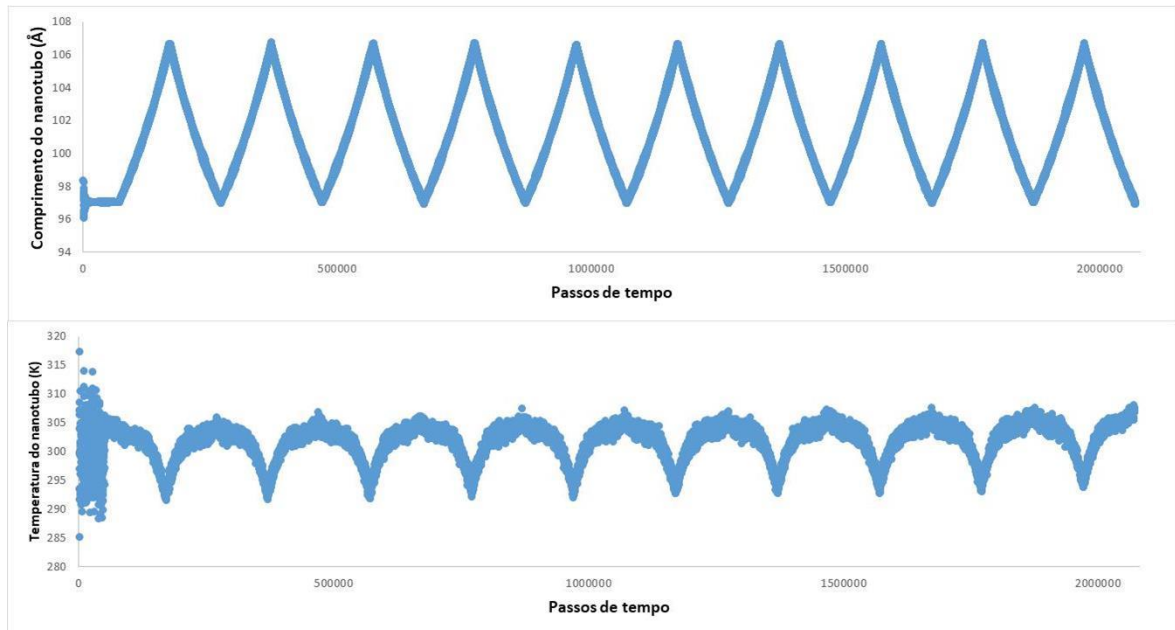


Figura 4.6: Gráficos representando as 10 expansões em rampa e subseqüentes voltas ao estado inicial do nanotubo (8,8) de comprimento 100 Å com 10% de deformação em cada expansão.

Analisando as variações de temperatura do nanotubo em cada ciclo na Figura 4.6 foi constatado que o problema ocorria apenas em deformações bruscas, assim, os testes realizados com os demais nanotubos (12,0) e (14,14) foram conduzidos através da deformação em rampa.

4.4 Resultados do teste de deformação em rampa

As simulações de deformação em rampa foram realizadas com o nanotubo *zigzag* (12,0) de comprimento 100 Å e 200 Å e com o nanotubo *armchair* (14,14) de comprimento 100 Å. Todas as simulações em temperatura ambiente de 300 K e num total de 470000 passos de tempo que representam 470 ps para cada simulação. Na Tabela 4.2 estão todas as simulações realizadas juntamente com as condições utilizadas e o tipo de nanotubo que foi deformado.

Tabela 4.2: Dados de cada simulação realizada com deformação em rampa à 300 K de temperatura ambiente em 470 ps para os nanotubos *zigzag* (12,0) e *armchair* (14,14) .

Número da simulação	Tipo de nanotubo	Pressão no eixo Z (bar.A ³)	Deformação aproximada (%)	Comprimento (Å)
1	(12,0)	-1000	4	100
2	(12,0)	-1200	5	100
3	(12,0)	-1200	5	200
4	(12,0)	-1350	6	100
5	(12,0)	-1550	7	100
6	(12,0)	-1700	8	100
7	(12,0)	-1850	9	100
8	(12,0)	-2000	10	100
9	(12,0)	-2000	10	200
10	(12,0)	-2250	11	100
11	(12,0)	-2350	12	100
12	(14,14)	-2000	5	100
13	(14,14)	-2250	6	100
14	(14,14)	-2600	7	100
15	(14,14)	-3300	8	100
16	(14,14)	-3600	9	100
17	(14,14)	-3950	10	100
18	(14,14)	-4200	11	100
19	(14,14)	-4450	12	100
20	(14,14)	-4700	13	100

4.4.1 Resultados do nanotubo *zigzag* (12,0)

Na Figura 4.7 estão representados os testes realizados para deformações de 5% e 10% para o nanotubo (12,0) com 100 Å de comprimento. Os primeiros 50000 passos foram retirados do gráfico, pois o nanotubo está relaxando e possui valores aleatórios não considerados nos cálculos.

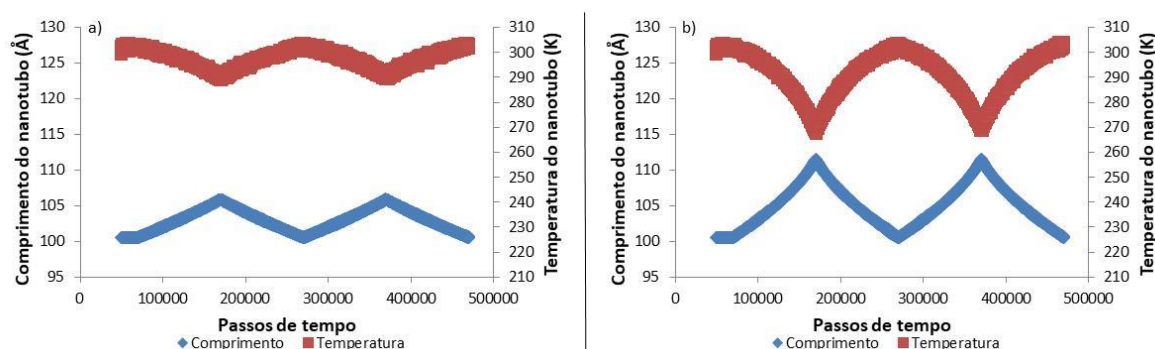


Figura 4.7: Gráfico contendo a mudança de comprimento juntamente com a mudança de temperatura para o nanotubo (12,0) com 100 Å de comprimento para deformação de 5% representada em (a) e para deformação de 10% representada em (b).

O objetivo de realizar o processo de expansão duas vezes, conforme visualizado na Figura 4.7, foi no intuito de verificar a conservação da temperatura do nanotubo na repetição do processo de expansão. Como se pode notar o nanotubo apresenta variações de temperatura consistentes, independente da deformação aplicada, assim, para análise

conjunta de todas as deformações não é necessário apresentar as 4 curvas (2 de expansão e 2 de volta ao estado inicial), uma vez que a primeira repetição – passos de tempo 70000 à 270000 passos - possui valores praticamente iguais ao da segunda repetição – passos de tempo 270000 à 470000 passos.

O mesmo processo presente na Figura 4.7 foi replicado para todas as deformações, porém para facilitar a visualização os resultados obtidos, estão agrupados no gráfico da Figura 4.8 o ΔT da expansão e o da volta ao estado inicial em função da deformação aplicada. Na figura a seguir está presente apenas o nanotubo com 100 Å de comprimento. A reversibilidade do processo é observada praticamente para todos os pontos da curva, confirmando a aplicabilidade do método.

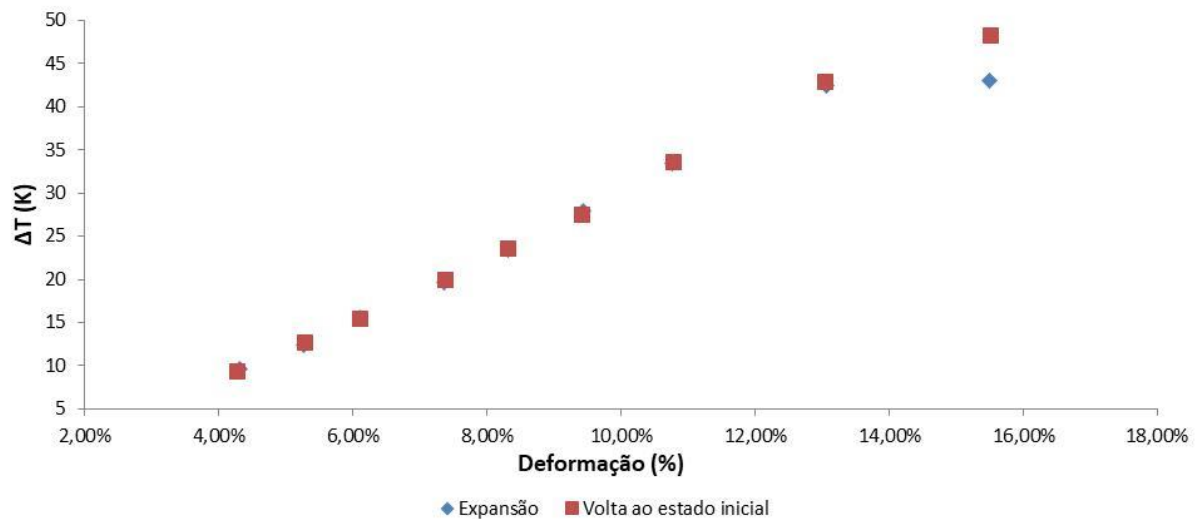


Figura 4.8: Gráfico contendo os valores de ΔT para primeira expansão e volta ao estado inicial conforme a deformação aplicada em rampa para o nanotubo (12,0) com comprimento de 100 Å.

Para o cálculo da deformação foi usada a Equação 3.1, porém os valores de comprimento foram obtidos através dos gráficos plotados nos pontos em que ocorre o começo da expansão (comprimento inicial), final da expansão (comprimento final da expansão) e final da volta ao estado inicial (comprimento final da volta ao estado inicial). Analogamente, também foram obtidos os valores de temperatura do nanotubo para o cálculo do ΔT com uso da equação 4.1.

Como observado na Figura 4.8, o ECE aumenta conforme a deformação aplicada, e o problema da diferença de temperatura entre expansão e volta não está presente. É observada uma tendência linear de crescimento de T até aproximadamente 13% de deformação, acima disso o nanotubo (12,0) deixa de sofrer a deformação em regime linear e sofre deformações irreversíveis, as quais podem ser notadas pela discrepância entre a temperatura de expansão e compressão no último ponto do gráfico da Figura 4.8.

Com o objetivo de analisar a influência do comprimento do nanotubo (12,0) foi plotado o gráfico da Figura 4.9.

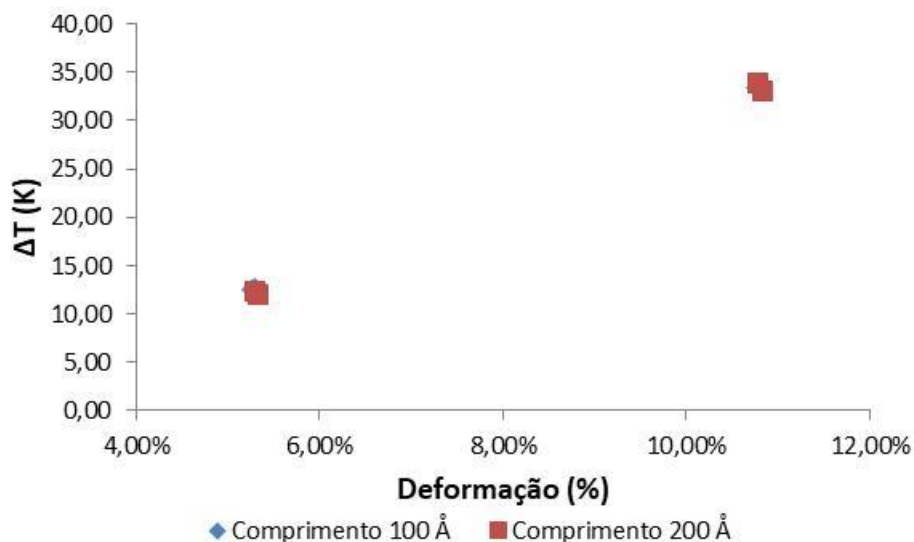


Figura 4.9: Gráfico contendo os valores de ΔT conforme a deformação aplicada para o nanotubo (12,0) com comprimento de 100 Å e de 200 Å.

Por motivos de custo computacional foi realizada a comparação apenas para valores de deformação $\approx 5\%$ e $\approx 10\%$. Como mostrado na figura acima, não há influência do comprimento visto que os resultados estão muito parecidos para ambas as deformações, assim como para o nanotubo (8,8).

Como o nanotubo (14,14) possui um maior número de átomos que os demais seu custo computacional acaba sendo maior também, logo, não foram realizados testes com o comprimento de 200 Å para o nanotubo (14,14) visto que os resultados do comprimento tanto para o nanotubo (12,0) quanto (8,8) apontam que este fator não influencia nos valores de ΔT do ECE independente da deformação aplicada.

4.4.2 Resultados do nanotubo armchair (14,14)

Na Figura 4.10 está representado o teste realizado para deformações de 10% para o nanotubo (14,14) com 100 Å de comprimento. Os primeiros 50000 passos foram retirados do gráfico, pois o nanotubo está relaxando e possui valores aleatórios não considerados nos cálculos.

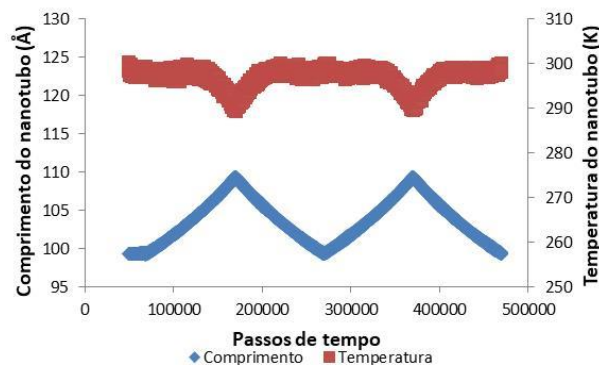


Figura 4.10: Gráfico contendo a mudança de comprimento juntamente com a mudança de temperatura para o nanotubo (14,14) com 100 Å de comprimento para deformação de 10%.

O mesmo processo foi replicado para todas as deformações, porém para facilitar a visualização os resultados obtidos, estão agrupados no gráfico da Figura 4.11 o ΔT da expansão e o da volta ao estado inicial em função da deformação aplicada.

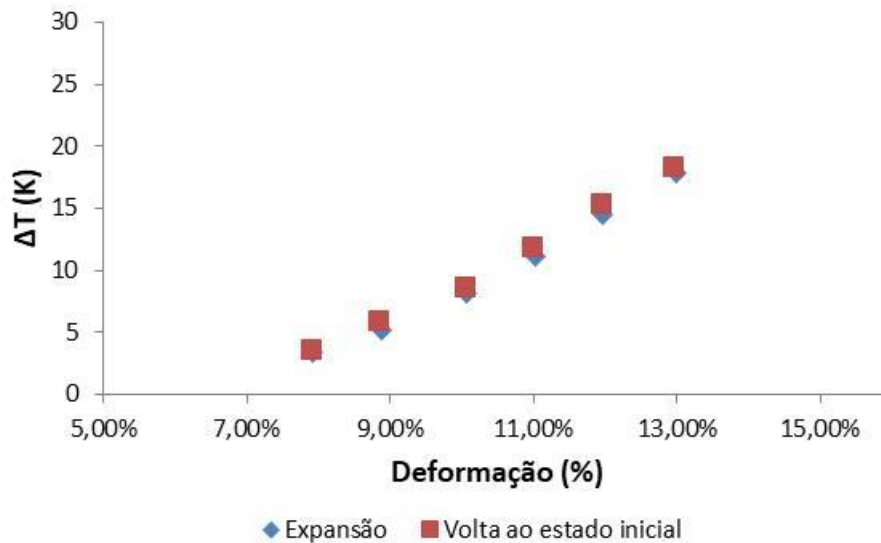


Figura 4.11: Gráfico contendo os valores de ΔT para primeira expansão e volta ao estado inicial conforme a deformação aplicada em rampa para o nanotubo (14,14) com comprimento de 100 Å.

Para o nanotubo (14,14) os valores de ΔT obtidos foram menores do que para os demais nanotubos (a comparação entre os nanotubos será discutida na próxima subseção) a ponto dos valores de ΔT obtidos em deformações abaixo de 7% de deformação serem desconsiderados, levando a crer que o aumento de diâmetro é um fator que diminui o ECE.

4.5 Comparação entre os nanotubos

Primeiramente é apresentado o compilado dos resultados para os 3 tipos de nanotubos de modo a verificar o ECE em função da deformação aplicada, após são apresentados os resultados dos testes com diferentes temperaturas ambientes para os mesmos 3 sob uma determinada deformação.

O gráfico da Figura 4.12 representa todas as curvas obtidas para os 3 tipos de nanotubos com comprimento de 100 Å tanto na deformação brusca como para a deformação em rampa, também é mostrado os valores de cada expansão com suas respectivas voltas ao estado inicial. Os valores de deformação abaixo de 7% do nanotubo (14,14) foram negligenciados devido aos baixos valores de ΔT e o valor que extrapolava o regime linear de deformação do nanotubo (12,0) também foi retirado.

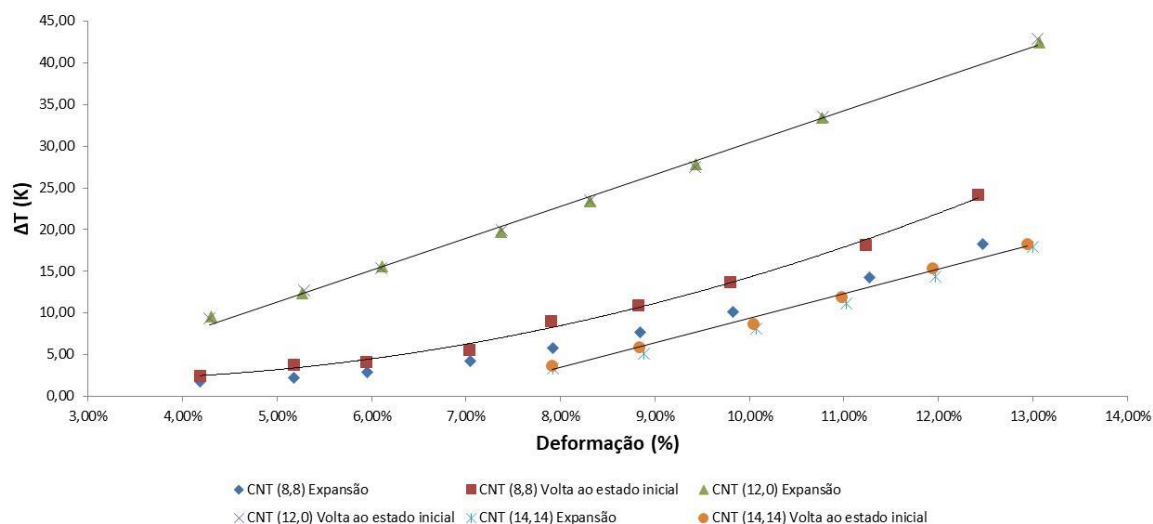


Figura 4.12: Gráfico contendo os valores de ΔT para primeira expansão e volta ao estado inicial conforme a deformação aplicada para os nanotubos (8,8), (12,0) e (14,14) com comprimento de 100 Å.

Ao verificar o gráfico acima foi possível notar que os nanotubos conduzidos com uma deformação em rampa – nanotubos (12,0) e (14,14) – possuem uma tendência linear dentro da faixa de deformação aplicada, o mesmo não ocorre para o nanotubo (8,8) que sofreu deformações bruscas. Observou-se também que para os nanotubos com deformação em rampa as curvas de ida e volta foram praticamente idênticas, o que não pode ser observado para o nanotubo (8,8) onde a curva de expansão é bem diferente da curva de volta ao estado inicial.

Através da análise feita acima se pode concluir que o método utilizando a deformação em rampa é mais confiável em comparação à deformação em brusca para o resultado buscado no trabalho de retornar ao estado inicial, visto que ele se aproxima mais de um processo reversível, caracterizados por mudanças graduais e mais lentas.

Em termos de desempenho de nanotubos no ECE se notou que o CNT *zigzag* (12,0) possui valores mais significativos de ΔT em comparação com os demais nanotubos para uma mesma deformação aplicada, devido à orientação dos anéis e ligações em relação à direção da deformação aplicada. Esta dependência de propriedades com a quiralidade do nanotubo é observada em diversas situações (térmicas, mecânicas, eletrônicas, entre outras).

Comparando os valores de ΔT em função do diâmetro – curvas dos nanotubos (8,8) e (14,14) – se pode presumir que um diâmetro maior diminui o ECE, porém não há como afirmar totalmente devido aos testes realizados com os 2 nanotubos terem sido diferentes: com o nanotubo (8,8) foi realizada deformação brusca e com o nanotubo (14,14) a deformação em rampa.

Os resultados do presente trabalho apresentam discrepâncias comparados aos apresentados por LIENKOV *et al.* (2016), que previram variações de temperatura mais significativas que as apresentadas neste trabalho – cerca de 30 K para o nanotubo (12,0) e 10 K para o (8,8) em uma deformação de 4%, enquanto no presente trabalho tais valores são obtidos apenas próximos a 10% de deformação aplicada. Considerando que o mesmo potencial interatômico foi utilizado, a diferença se deve à aplicação da metodologia. Não foi implementado o método apresentado pelo autor devido às razões descritas na seção

anterior, mas os diferentes testes de convergência utilizados e a consistência termodinâmica da metodologia atestam a qualidade dos resultados obtidos no presente trabalho. Futuros estudos poderão elucidar os motivos pela diferença observada nos resultados.

Assim como apresentado por LISENKOV *et al.* (2016), a temperatura ambiente tem influência nos valores obtidos de ΔT , e seus resultados serão discutidos a seguir. Adicionalmente, no presente trabalho foram realizados testes para verificar a influência do diâmetro no ECE e já foram comentados na seção anterior.

A Tabela 4.3 contém os dados utilizados para testes da influência da temperatura ambiente, ou seja, a temperatura em torno da qual se fará a expansão e contração do nanotubo. Todas as simulações foram realizadas com a deformação em rampa de $\approx 10\%$ totalizando 470000 passos (470 ps) e com os nanotubos de 100 Å de comprimento.

Tabela 4.3: Dados de cada simulação realizada com deformação em rampa de $\approx 10\%$ em 470 ps para os nanotubos *zigzag* (12,0), *armchair* (8,8) e *armchair* (14,14) com 100 Å de comprimento.

Número da simulação	Tipo de nanotubo	Pressão no eixo Z (bar.Å ³)	Temperatura ambiente
1	(8,8)	-2000	100
2	(8,8)	-2000	200
3	(8,8)	-2000	300
4	(8,8)	-2000	400
5	(8,8)	-2000	500
6	(12,0)	-2000	100
7	(12,0)	-2000	200
8	(12,0)	-2000	300
9	(12,0)	-2000	400
10	(12,0)	-2000	500
11	(14,14)	-4200	100
12	(14,14)	-4200	200
13	(14,14)	-4200	300
14	(14,14)	-4200	400
15	(14,14)	-4200	500

A Figura 4.13 a seguir mostra os valores de ΔT obtidos em função da temperatura ambiente para cada nanotubo conforme a deformação aplicada de $\approx 10\%$.

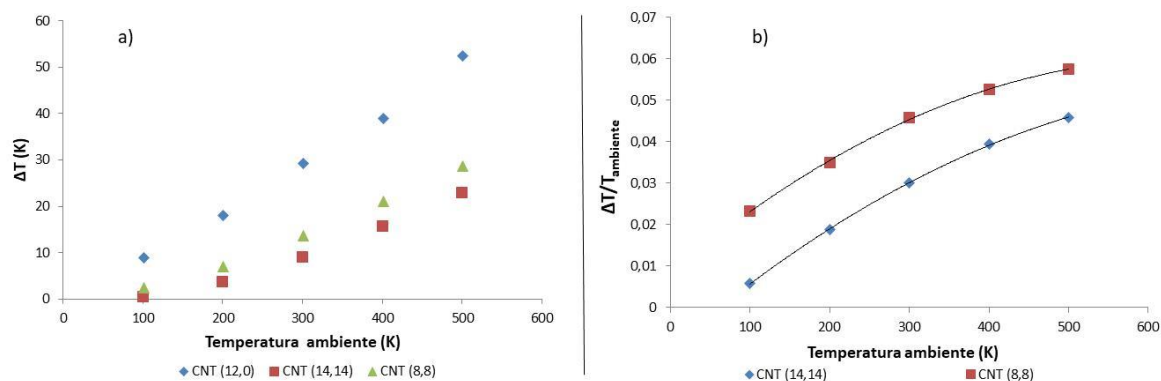


Figura 4.13: Gráfico onde é representado em (a) os valores de ΔT em função da temperatura ambiente na expansão em rampa conforme deformação aplicada para os nanotubos (8,8), (12,0) e (14,14) com comprimento de 100 Å e em (b) o valor da razão ΔT pela temperatura ambiente para os nanotubos (8,8) e (14,14).

Pode-se notar pela figura acima que a temperatura ambiente tem influência no ECE, pois quanto maior seu valor maior é o ΔT obtido. Porém observando a parte (b) da figura se nota que na comparação com nanotubos de mesma quiralidade de a variação de aumento de ΔT tende a atingir um limite superior. Este resultado pode ser atribuído a uma maior variação de entropia ($\Delta S = Q_{REV}/T$) para mais altas temperaturas comparando os estados deformado e relaxado, visto que quanto maior a temperatura, maior a vibração dos átomos na estrutura, sendo estas vibrações na direção radial reduzidas quando o nanotubo é deformado uniaxialmente.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

No presente trabalho foi estudada a variação de temperatura obtida através do efeito elastocalórico na aplicação de deformação uniaxial em nanotubos de carbono, com uma metodologia desenvolvida ao longo da realização do trabalho e também a influência dos parâmetros presentes nesse processo: quiralidade, comprimento e diâmetro do nanotubo utilizado, temperatura ambiente e tensão aplicada. Como já havia um estudo parecido na literatura, porém com metodologia diferente, também foi realizada a comparação com seus resultados.

A metodologia desenvolvida se provou satisfatória visto que os problemas encontrados durante o desenvolvimento do trabalho (deformação brusca, presença de irreversibilidades) foram contornados (deformação em rampa, obtenção de transformações reversíveis), e os diferentes testes de convergência utilizados e a consistência termodinâmica da metodologia atestam a qualidade dos resultados obtidos.

Os valores obtidos de variação de temperatura para os CNTs utilizados também foram satisfatórios, provando o potencial desses materiais no ECE. As influências da quiralidade, diâmetro e temperatura do ambiente foram constatadas, mostrando que nanotubos *zigzag* apresentam uma melhor resposta comparados à nanotubos *armchair* de diâmetro similar. Quando maior a temperatura, maior a variação relativa obtida pela expansão/contração do nanotubo.

Como o resultado entre o presente trabalho e o de LISENKOV *et al.* (2016) apresentaram discrepâncias, é de interesse implementar o método utilizado pelo autor citado e verificar os motivos para a discrepância encontrada.

Para outros trabalhos futuros também poderiam ser realizados testes utilizando a presente metodologia, porém em nanotubos de diferentes diâmetros e quiralidades, com o objetivo de analisar melhor a influência desses 2 parâmetros. Por fim, poder-se-ia aplicar a presente metodologia para diversos outros nanomateriais com potencial de ECE, como nanofilamentos de diamante, grafeno, entre outros.

6 Referências

ANDERSEN, Hans C.; C., Hans. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.439486>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

BAUGHMAN, Ray H.; ZAKHIDOV, Anvar A.; DE HEER, Wait A. Carbon nanotubes - The route toward applications. **Science**, [s. l.], v. 297, n. 5582, p. 787–792, 2002.

BRENNER, Donald W. et al. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. **Journal of Physics Condensed Matter**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 783–802, 2002.

DING, R. G. et al. Recent Advances in the Preparation and Utilization of Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, [s. l.], v. 1, n. 1, p. 7–29, 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12914026>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

DRESSELHAUS, M. S. Future Directions in Carbon Science. **Annual Review of Materials Science**, [s. l.], v. 27, n. 1, p. 1–34, 1997. Disponível em: <<http://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev.matsci.27.1.1>>

Elastocaloric Effect | CaloriCool. [s.d.]. Disponível em: <<https://caloricool.org/area/elastocaloric-effect>>. Acesso em: 27 dez. 2017.

FRENKEL, Daan et al. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications.** [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/book/9780122673511>>. Acesso em: 28 dez. 2017.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007.

GEORGAKILAS, Vasilios et al. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 115, n. 11, p. 4744–4822, 2015.

KITANOVSKI, Andrej et al. **Magnetocaloric Energy Conversion.** Cham: Springer International Publishing, 2015. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-08741-2>>. Acesso em: 28 dez. 2017.

LEACH, Adrew R. Molecular Modelling Principles and Applications. In: [s.l.] : Prentice Hall, 1996. p. 29, 58.

LISENKOV, Sergey et al. Elastocaloric Effect in Carbon Nanotubes and Graphene. **Nano Letters**, [s. l.], v. 16, n. 11, p. 7008–7012, 2016.

LU, Sheng-Guo; ZHANG, Qiming. Electrocaloric Materials for Solid-State Refrigeration. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 21, n. 19, p. 1983–1987, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.200802902>>

PLIMPTON, Steve. Fast Parallel Algorithms for Short – Range Molecular Dynamics. **Journal of Computational Physics**, [s. l.], v. 117, n. June 1994, p. 1–19, 1995. Disponível em: <<http://www.cs.sandia.gov/~sjplimp/main.html>>. Acesso em: 29 dez. 2017.

POP, Eric et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. **Nano Letters**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 96–100, 2006. Disponível em: <<http://adsabs.harvard.edu/abs/2006NanoL...6...96P>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. Disponível em: <<http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511816581>>. Acesso em: 28 dez. 2017.

SINHA, Saion et al. Off-axis thermal properties of carbon nanotube films. **Journal of Nanoparticle Research**, [s. l.], v. 7, n. 6, p. 651–657, 2005. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11051-005-8382-9>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

STUART, Steven J.; TUTEIN, Alan B.; HARRISON, Judith A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. **The Journal of Chemical Physics**, [s. l.], v. 112, n. 14, p. 6472–6486, 2000. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.481208>>

TANG, Z. K. et al. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes. **Science**, [s. l.], v. 292, n. 5526, p. 2462–2465, 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11431560>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

THOSTENSON, Erik T.; LI, Chunyu; CHOU, Tsu Wei. **Nanocomposites in contextComposites Science and Technology**Elsevier, , 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353804003008?via%3Dihub>>. Acesso em: 26 dez. 2017.

TUŠEK, Jaka et al. The Elastocaloric Effect: A Way to Cool Efficiently. **Advanced Energy Materials**, [s. l.], v. 5, n. 13, p. 1–5, 2015.

WONG, E. W. et al. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes. **Science**, [s. l.], v. 277, n. 5334, p. 1971–1975, 1997. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10066169>>. Acesso em: 28 dez. 2017.

XU, Yang et al. Large and reversible elastocaloric effect in dual-phase Ni₅₄Fe₁₉Ga₂₇ superelastic alloys. **Applied Physics Letters**, [s. l.], v. 106, n. 20, p. 201903, 2015. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4921531>>. Acesso em: 28 dez. 2017.